EP 0 781 860 A1

Darstellung der Erfindung

5

15

20

25

30

35

40

45

Die Erfindung versucht, all diese Nachteile zu vermeiden. Ihr liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen zu entwikkeln, welches geeignet ist, ohne komplexe mechanische und chemische Verfahrensschritte einen Oberflächenzustand zu erzeugen, mit dem hohe Hattfestigkeiten zu Reaktionsharzsystemen erzielt werden können, welche auch bei erhöhten Temperaturen stabil sind.

Erfindungsgemäss wird dies bei einem Verfahren gemäss Oberbegriff des Anspruchs 1 dadurch erreicht, dass das Aluminium bzw. die Aluminiumlegierungen im Anschluss an eine Hydratisierung in Wasser bei erhöhten Temperaturen einer Temperbehandlung unterzogen werden. Die optimalen Temperbehandlungsbedingungen, d.h. Dauer und maximale Temperatur, sind dabei vom verwendeten Werkstoff abhängig. Die Wärmebehandlungstemperatur und die Dauer der Wärmebehandlung müssen so gewählt werden, dass die mechanischen, physikalischen und elektrischen Eigenschaften des Aluminiums bzw. der Aluminiumlegierungen durch die Temperbehandlung nicht beeinträchtigt werden. Für Aluminium ist vorgesehen, die Wärmebehandlung bei einer Temperatur bis maximal 500 °C durchzuführen, bei Aluminiumlegierungen soll diese Temperatur erfindungsgemäss im Bereich der Ausscheidungshärtung der jeweiligen Temperatur liegen.

Die Vorteile der Erfindung bestehen darin, dass der für hohe Haftfestigkeiten geeignete Oberflächenzustand auf ökologisch unbedenkliche Weise erzeugt wird und dass das Verfahren wegen des Verzichts auf teure Chemikalien billig ist. Weiterhin kann der Zeitaufwand zur Erzeugung der notwendigen Oberflächenstrukturen gegenüber dem bekannten Stand der Technik verringert werden.

Es ist vorteilhaft, wenn die Hydratisierung in deionisiertem Wasser erfolgt.

Ausserdem ist es zweckmässig, wenn die Hydratisierungstemperatur 100°C beträgt, weil dann die Reaktivität für den Aufbau der Hydroxidschicht besonders hoch ist und die Hydratisierung bei dieser Temperatur einfach durchzuführen ist

Es ist von Vorteil, wenn die Hydratisierung in Wasser mit einem Zusatz von Ammoniumhydroxid, vorzugsweise 0,1 Gew.% NH₄OH, erfolgt, weil dann die Dauer der Hydratisierung erheblich verkürzt werden kann.

Weiterhin ist es von Vorteil, die so vorbehandelten metallischen Substratoberflächen anschliessend in einer Lösung mit 0,01 bis 2,0 Gew.% einer metallorganischen Substanz, die als Haftvermittler wirkt, im Zeitraum von 0,25 bis 4 Stunden behandelt werden, wobei als metallorganische Substanz Silane, Titanate, Zirkonate oder Aluminate und als Lösungsmittel Wasser, Xylol, Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und Alkohole verwendet werden. Die reaktiven Gruppen der freien Liganden bilden über chemische Reaktionen kovalente Bindungen zum Reaktionsharzsystem aus und erhöhen somit nochmals die Haftfestigkeit zwischen dem Aluminium bzw. den Aluminiumlegierungen und den Reaktionsharzsystemen.

Kurze Beschreibung der Zeichnung

In der Zeichnung sind mehrere Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt. Es zeigen:

- Fig. 1 eine schematische Darstellung der Grenzfläche Polymer-Metall;
- Fig. 2 die Oberfläche einer Al-Legierung im Raster-Elektronenmikroskop nach Temperung (Vorheizung) an Luft;
- Fig. 3 die Oberfläche einer Al-Legierung im Raster-Elektronenmikroskop wie Fig. 2, aber mit anschliessender Hydratisierung:
- Fig. 4 die Oberfläche einer Al-Legierung im Raster-Elekronenmikroskop wie Fig. 3, aber mit abschliessender Temperung;
- Fig. 5 eine Übersicht über die Haftfestigkeiten von Aluminium-Epoxy-Verbindungen in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung des metallischen Substrates;
 - Fig. 6 eine schematische Darstellung der erfindungsgemässen Oberflächeneffekte durch Verwendung von metallorganischen Haftvermittlern;
- Fig. 7 ein schematisches Reaktionsschema eines Haftvermittlers zwischen einem Metall und einem Epoxidharzsystem.

Es sind nur die für das Verständnis der Erfindung wesentlichen Elemente gezeigt.

Weg zur Austührung der Erfindung

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen und der Fig. 1 bis 7 näher erläutert.

Fig. 1 zeigt schematisch die Grenzfläche einer Polymer-Metall-Verbindung. Die Metalloberfläche ist mechanisch aufgerauht, wie aus dem zackenförmigen Verlauf der Oberfläche hervorgeht. Das Metall weist unmittelbar an der Oberfläche eine dunne Oxidschicht auf, der eine Hydroxidschicht aufgelagert ist. Zwischen der Hydroxidschicht und dem Polymer hat sich eine Interphasenschicht ausgebildet, die einerseits durch echte chemische Bindungen, beispielsweise durch die Reaktion von Hydroxylgruppen auf der Al-Oberfläche mit Hydroxylgruppen auf dem Epoxidharz (unter Abspaltung von Wasser), andererseits durch die Bildung von sogenannten Nebenvalenz-Brükken, beispielsweise zwischen Wasserstoff und Sauerstoff ("Wasserstoffbrücken"), gekennzeichnet ist.

Ein konkretes Ausführungsbeispiel der Erfindung ist in den Fig. 2 bis 4 abgebildet.

Eine AlMgSil-Legierung (1% Mg, 1% Si; Rest Al) soll mit einem mit Aluminiumoxidpulver gefüllten Epoxidharz mechanisch fest verbunden werden. Derartige Verbundsysteme werden in Mittelund Hochspannungsanlagen als Isolauonskomponenten mit Eingusselektroden verwendet.

Zunachst wird die Oberfläche der Aluminiumlegierung mittels Sandstrahlen mechanisch aufgerauht und entfettet. Anschliessend wird die Legierung bei 100°C mindestens 1 Stunde lang vorgeheizt.

Fig. 2 zeigt in einer Raster-Elektonenmikroskopaufnahme (45000-fache Vergrösserung) diese Oberfläche.

In einem weiteren Verfahrensschritt wird die so vorbehandelte vorgeheizte Al-Legierung einer Hydratisierung in deionisiertem Wasser bei 100°C unterzogen. Die Haltezeit im Wasser beträgt in diesem Ausführungsbeispiel 4 Stunden.

Fig 3 zeigt in einer Raster-Elektronenenmikroskopaufnahme (45000-fache Vergrösserung) die hydratisierte Oberfläche Auf der künstlich erzeugten amorphen Oxidschicht hat sich eine semikristalline Hydroxidschicht, sogenannter Pseudobohmit gebildet Diese thermodynamisch metastabile Pseudoböhmitschicht zeichnet sich durch eine hohe Nanoporosität sowie durch oberflächenaktive Hydroxyl-Gruppen aus. In Fig. 3 ist deutlich die stengelartige, feinporöse Schicht zu erkennen

Als abschliossonder Verfahrensschritt vor der Verbindung der AlMgSil-Legierung mit dem Epoxidharz erfolgt eine Wärmebehandlung der Legierung im Bereich der Ausscheidungshärtung dieser Legierung. Die AlMgSil-Legierung wird bei diesem konkreten Ausführungsbeispiel bei 200°C 15 Stunden lang wärmebehandelt.

Fig 4 zeigt die durch diese Wärmebehandlung entstandene Oberflächenstruktur in einer Raster-Elektronenmikroskopaufnahme (45000-fache Vergrösserung). Deutlich ist der weitere Anstieg der Oberflächenporosität im Vergleich zu Fig. 3 zu erkennen. Durch diese für das Verfahren entscheidende Temperbehandlung wird neben der verfeinerten Oberflächenstruktur auch ein thermodynamischer Gleichgewichtszustand der Pseudoböhmit-Phase erreicht, ohne dass die durch die Hydratisierung entstandene Oberflächenmorphologie zerstört wird.

Diese hochporose Oberflächenschicht der Al-Legierung weist eine hohe chemische Affinität zu dem oben beschriebenen Epoxidharz auf. Die Verbindung dieser so behandelten Legierung mit dem mit Aluminiumoxidpulver gefüllten Epoxidharz, wobei das "Ummanteln" der Al-Legierung mit dem Epoxidharz bekannter Stand der Technik ist, zeichnet sich durch eine sehr hohe Haftfestigkeit aus.

In Fig. 5 sind die Haftzugfestigkeiten von AlMgSi1-Epoxy-Verbundsystemen in Abhängigkeit von der Oberflächenbehandlung der Al-Legierung dargestellt. Gegenüber der zur Zeit im Hochund Mittelspannungsbereich verwendeten Referenz-Methode (Sandstrahlen und Entfetten) kann schon allein durch die Hydratisierung in deionisiertem Wasser die Haftfestigkeit des Verbundsystems erhöht werden. Wird nach der Hydratisierung noch die oben beschriebene Temperbehandlung durchgeführt, dann kommt es zu einer Steigerung der Haftzugfestigkeit um mehr als 50% im Vergleich zum Zustand nach Sandstrahlen und Entfetten. Mit rund 31 MPa Haftzugfestigkeit zeigt diese Methode vergleichbare Werte wie wesentlich aufwendigere und teurere Methoden, z.B. Anodisieren in Chromsäure oder in Phosphorsäure.

Eine weitere Verbesserung des Verfahrens wird erreicht, wenn bei der Hydratisierung dem deionisiertem Wasser ein gewisser Anteil an Ammoniumhydroxid zugesetzt wird. Bei Zugabe von 0,1 Gew.% NH₄OH wird das "Zipfelwachstum" der Pseudoböhmitschicht bei einer Behandlungstemperatur von 100 °C bereits nach 30 s erreicht, so dass die Hydratisierungsdauer gegenüber dem oben beschriebenen Ausführungsbeispiel erheblich verringert werden kann.

Mit dem erfindungsgemässen Verlahren ist es ohne grossen Kostenmehraufwand möglich, hochfeste Aluminium-Epoxy-Verbindungen auf ökologisch unbedenklichem Wege herzustellen, um die Lebensdauer sowie Zuverlässigkeit von Isolationskomponenten in Mittel- und Hochspannungsanlagen zu verbessem.

Selbstverständlich ist die Erfindung nicht auf das eben beschriebenen Ausführungsbeispiel beschränkt. So werden im Flugzeugbau beispielsweise AlMgCu-Legierungen verwendet, die ebenfalls mit Reaktionsharzsystemen verbunden sind, wobei eine möglichst feste mechanische Verbindung zwischen diesen zwei Bestandteilen angestrebt wird. Auch für diese Verbundsysteme ist das erfindungsgemässe Verfahren anwendbar. Neben Epoxidharzen, die z.B. mit mineralischen, metallischen oder polymeren Füllstoffen versehen sein können, sind als Reaktionsharzsysteme auch Polyurethane, Phenolharze, Imid-basierte Harze, Cyanoacrylate, Acrylharze, anaerobe Klebstoffe oder Silikonharze ver-

wendbar.

10

15

20

30

40

45

50

Ausserdem kann das erfindungsgemässe Verfahren auch zur Oberflächenbehandlung von Aluminium (Reinstund Reinaluminium) eingesetzt werden. In diesem Falle wird nach der Hydratisierung des Metalls eine Wärmebehandlung bei Temperaturen im Bereich oberhalb der Raumtemperatur bis maximal 500 °C durchgeführt, was ebenfalls zu einer Verbesserung der Oberflächenmorphologie und damit zu einer besseren Haftfestigkeit des metallischen Substrates mit Reaktionsharzsystemen führt.

Die Hydratisierung kann in allen genannten Fällen, mit etwas grösserem apparativen Aufwand, auch bei höheren Temperaturen als 100°C, beispielsweise bei ca. 200°C im Autoklaven erfolgen. Ebenso ist eine Hydratisierung bei Temperaturen im Bereich von Raumtemperatur bis 100°C möglich, wobei die damit erzielbaren Effekte aber nicht so stark ausgeprägt sind.

In den Fig. 6 und 7 sind weitere Ausführungsbeispiele der Erfindung dargestellt. Um die Haftfestigkeit des metallischen Substrates mit einem Reaktionsharz noch weiter zu erhöhen, wird die Metalloberfläche, die wie oben beschrieben behandelt wurde und somit in einem chemisch aktiven Zustand vorliegt, zusätzlich mit einer metallorganischen Verbindung, die als Haftvermittler wirkt, appliziert. Als metallorganische Verbindungen eignen sich beispielsweise Silane Titanate, Zirkonate und Aluminate. Diese Verbindungen weisen je nach chemischer Struktur bi- bzw. polyfunktionelle organische Liganden auf, die selektiv mit der vorbehandelten metallischen Oberfläche unter Bildung von kovalienten chemischen Bindungen reagieren. Dabei bildet sich an den Oberflächen eine monomolekulare organische Schicht aus. Bei Vorliegen einer hohen Affinität zu Reaktionsharzen reagieren die reaktiven Zentren des Reaktionsharzes mit dem Haftvermittler. Das ist schematisch in Fig. 6 dargestellt.

Durch Verwendung dieser "molekularen Brücken" bzw. "molekularen Multiplikatoren" können die Wechselwirkungs- bzw. Reaktionszentren des Aluminiums bzw. der Aluminiumlegierungen gegenüber von Reaktionsharzsystemen um ein Mehrfaches erhöht werden.

Fig 7 zeigt dazu ein Ausführungsbeispiel. Dort ist schematisch das Reaktionsschema eines Titanates als Haftvermittler zwischen dem Metall, hier Aluminium bzw. eine Aluminiumlegierung, und einem Epoxidharzsystem dargestellt. Der metallische Werkstoff wird zunächst mechanisch aufgerauht, entfettet, anschliessend vorzugsweise in deionisiertem Wasser bei 100 °C hydratisiert und bei Temperaturen, die für die Aluminiumlegierungen im Bereich der Ausscheidungshärtung liegen und für Aluminium maximal 500 °C betragen, wärmebehandelt. Insoweit stimmen diese Verfahrensschritte mit dem oben beschriebenen Ausführungsbeispiel überein. Die metallischen Substrate erhalten durch diese Behandlung eine hochporöse Oberflächenmorphologie, die zusätzlich eine hohe chemische Affinität zu metallorganischen Verbindungen aufweist. Die so vorbehandelten metallischen Substratoberflächen werden nun zwischen 0,25 und 4 Stunden in einer Lösung mit 0,01 bis 2,0 Gew.% metallorganischer Substanz behandelt. Als Lösungsmittel können Wasser, Xylol, Toluol, aliphatische, chlorierte bzw. aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und Alkohle verwendet werden. Die Behandlungstemperatur ist abhängig vom eingesetzten Lösungsmittel und schwankt zwischen 20 und 90°C.

Vor der Verklebung der metallischen Teile mit dem Reaktionsharz werden die beschichteten Oberflächen mit sauberem Lösungsmittel gewaschen und für die Verklebung vorbereitet. Die reaktiven Gruppen der "freien" Liganden bilden kovalente Bindungen zum Reaktionsharzsystem aus und erhöhen die Haftfestigkeit erheblich.

In der nachfolgenden Tabelle sind als Beispiel die Stimzugfestigkeiten zwischen der Legierung AlMgSil und Epoxidharz für verschiedene Haftvermittler (Titanate) dargestellt. Die Behandlungsparameter für die Al-Legierung waren bis auf die Wahl der konkreten metallorganischen Substanz in allen Fällen gleich:

- a) Entfetten
- b) Sandstrahlen
- c) 1 Warmebehandlung bei 100 °C
- d) Hydratisierung in deionisiertem Wasser bei 100 °C (4 h)
- e) 15 h Wärmebehandlung bei 200 °C
- f) Behandlung in einer Lösung mit 0,5 Gew.% metallorganischer Substanz (Lösungsmittel: Isopropanol, Behandlungstemperatur 50 °C, Dauer: 4 h)
- g) Waschen mit sauberem Lösungsmittel (Isopropanol).

Anschliessend erfolgt die Verklebung des metallischen Teiles mit dem Epoxidharz.

Die höchsten Hattfestigkeiten werden bei Verwendung eines Titanates erreicht, das eine Strukturformel aufweist wie in der letzten Zeile der Tabelle.

5	Haftvermittler/molekulare Struktur	Stirnzug-Haftfestigkeit in MPa
	kein Haftvermittler	31,2 ± 1,9
	R-O-Ti-[O-R'-NH-R''-NH ₂] ₃	37,9 bis 53,1
10	z.B.Isopropyl-tri-(N-Ethylen-	
	diamino)ethyl-Titanat	
15	(R'-0) ₄	31,5 bis 53,2
	Ti • [HP-(O-R'') ₂] ₂	
20	0	
	z.B. Tetraocthyl-di(ditride-	
	cyl)phosphito-Titanat	
25	o o 	40,4 bis 55,1
	R'-O-Ti[O-P-O-P(O-R'') ₂] ₃	
30	ОН	
	z.B. Neopentyl(diallyl)oxy,-	
	tri(dioctyl)pyro-phosphato-	
<i>35</i>	Titanat	

Patentansprüche

40

45

50

- 1. Verlahren zur Oberflächenbehandlung von Aluminium und Aluminiumlegierungen für mechanisch hochfeste Verbindungen mit Reaktionsharzsystemen, wobei die Metall- bzw. Legierungsoberfläche zunächst mechanisch aufgerauht und entfettet wird und nachfolgend das Aluminium bzw. die Aluminiumlegierungen in Wasser bei Temperaturen oberhalb der Raumtemperatur hydratisiert werden, dadurch gekennzeichnet, dass nach der Hydratisierung eine Temperbehandlung durchgeführt wird, wobei das Aluminium bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur bis maximal 500 °C und die Aluminiumlegierungen bei Temperaturen im Bereich der Ausscheidungshärtung der jeweiligen Aluminiumlegierung wärmebehandelt werden.
- Verlahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydratisierung in deionisiertem Wasser durchgeführt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydratisierung im Temperaturbereich oberhalb von Raumtemperatur bis 200 °C durchgeführt wird.

EP 0 781 860 A1

- Verlahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Hydratisierung bei einer Temperatur von 100°C durchgeführt wird.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass dem Wasser Ammoniumhydroxid
 zugegeben wird.
 - Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass der Anteil an Ammoniumhydroxid 0,1 Gew.% beträgt.
- Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die so vorbehandelten metallischen Substratoberflächen anschliessend in einer Lösung mit 0,01 bis 2,0 Gew.% einer metallorganischen Substanz im Zeitraum von 0,25 bis 4 Stunden behandelt werden.
 - 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass als metallorganische Substanz Silane, Titanate, Zirkonate oder Aluminate verwendet werden.
 - Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass als Lösungsmittel Wasser, Xylol, Toluol, aliphatische Kohlenwasserstoffe, chlorierte Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ketone und Alkohole verwendet werden.

20

15

25

30

35

40

45

50

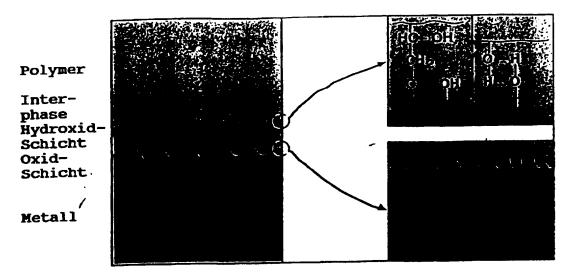
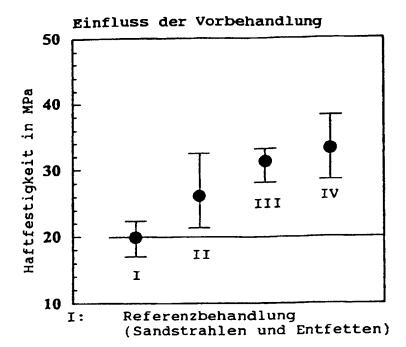


FIG. 1



II: Hydratisierung

III: Hydratisierung und Wärmebehandlung

IV: Anodosierung

FIG. 5

EP 0 781 860 A1



FIG. 2

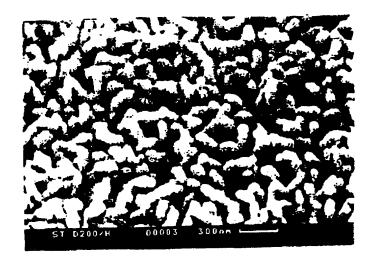


FIG. 3

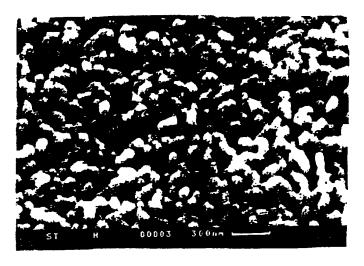


FIG. 4

Reaktive Zentren vom Reaktionsharz

Haftvermittler

Reaktive Zentren

Metall

FIG. 6

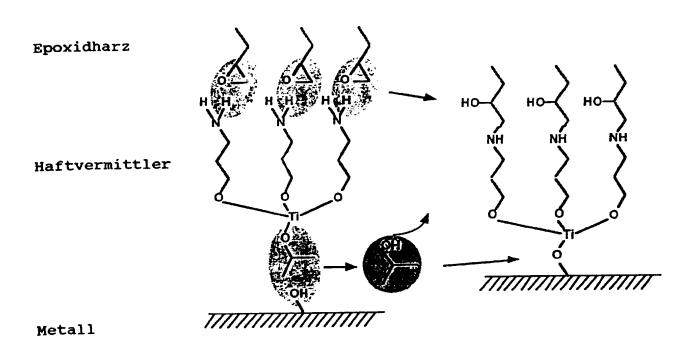


FIG. 7



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeidung EP 96 81 0886

	EINSCHLÄGIGE			:000	KLASSIFIKATION DER
alegorie	Kennzeichnung des Dokument der maßgebliche	s mit Angabe, soweit erford a Teile		rifft pruch	ANMELDUNG (Int.Cl.6)
х	US 3 247 026 A (SWIT		1		C23C22/68 C23C8/16
,	* Spalte 7, Zeile 35 * Anspruch 1 *	-58; Anspruch 1	5-9		
Y	PATENT ABSTRACTS OF vol. 008, no. 067 (C & JP 58 217679 A (T KOGYO KK), 17.Dezemb * Zusammenfassung *	-216), 29.März l ATEYAMA ARUMINIU	984 MU		
Y	DE 23 50 360 A (SUMI 2.Mai 1974 * Seite 12, Absatz 2 Ansprüche 1,4; Beisp	e - Seite 13, Zei			
D,Y	DE 43 03 339 A (RITT GMB) 11.August 1994 * Spalte 1, Zeile 47		i		
Y	FR 1 138 085 A (ALUM 7.Juni 1957 * Seite 2, linke Spa				RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
A	PATENT ABSTRACTS OF vol. 014, no. 304 (0 & JP 02 099172 A (1 LTD), 11.April 1990 * Zusammenfassung *	C-0734), 29.Juni MITSUBISHI HEAVY	1990 IND		
A	PATENT ABSTRACTS OF vol. 013, no. 061 (& JP 63 250470 A (LTD), 18.0ktober 19 * Zusammenfassung *	C-567), 10.Febru MITSUBISHI ALUM	ar 1989 CO	,	
		-/-	-		·
<u> </u>	vortiegende Recherchenbericht wurs	le für alle Patentansprüche	erstellt		
Der	Perharchanal	Abechindelen der I			Prefer
	DEN HAAG	11.April	1997	To	orfs, F

EPO FORM 1903 63.

- K: von besonderer Bedentung allein betrachtet Y: von besonderer Bedentung in Verbindung mit einer anderen Verüffentlichung derselben Kategorie A: stehnologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischen

- E: illteres Fatentiokumens, das jeuoca erst am omer nach dem Ammeldedatum veröffentlicht worden ist D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument
- & : Mitplied der gleichen Patentfamilie, übereinstitumendes Dokument



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Annseldung EP 96 81 0886

	EINSCHLÄGIG	E DOKUMENTE				
Kategorie	Kennzeichnung des Dokume der maßgeblic	ents mit Angabe, soweit erforderlich, chon Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.CL6)		
A	PATENT ABSTRACTS OF vol. 095, no. 002, & JP 06 322513 A (CORP), 22.November * Zusammenfassung *	31.März 1995 MITSUBISHI MATERIALS 1994,	1-4			
A	US 3 687 882 A (BIS 1972 * Anspruch 1 *	HOP ERNEST M) 29.August	7-9			
A	1957	NIUM WALZWERKE) 29.Mai malte, Zeile 44-58 *	1-4			
A	PATENT ABSTRACTS OF vol. 018, no. 430 (& JP 06 128753 A (LTD:OTHERS: 01), 10 * Zusammenfassung	C-1236), 11.August 1994 MITSUBISHI ALUM CO .Mai 1994,	1			
				RECHERCHIERTE SACHGERIETE (Inc.Cl.6)		
				·		
Der v	orliegende Recherchenbericht wur	de für alle Patentansprüche erstellt				
	Recinchenet	Abschlaßdatum der Recherche	-1 	Profes		
	DEN HAAG	11.April 1997	Tor	fs, F		
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grandskitze E: älteres Patentiokument, das jedoch erst um oder X: van besonderer Bodentung allein betrachtet Y: van besonderer Bodentung in Verbindung mit einer anderen Veroffentlichung dersetben Kategorie A: technologischer Histergrund O: nächtschriftliche Offenbarung 4: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes						

02-B-190-AW

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle

Bureau international



) HERRE BEROTHER HOUSEN BOURD WAS EN HIL BOUR BLOCK TREE BOUR BOURD HER BREICH HER HOU TOOK

(43) Date de la publication internationale 12 juin 2003 (12.06.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale WO 03/048403 A1

- (51) Classification internationale des brevets⁷: C23C 2/26, 24/08, 2/04
- (21) Numéro de la demande internationale : PCT/BE02/00162
- (22) Date de dépôt international :

25 octobre 2002 (25.10.2002)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication:

français

- (30) Données relatives à la priorité: 2001/0787 4 décembre 2001 (04.12.2001) BE
- (71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): CENTRE DE RECHERCHES METALLURGIQUES ASBL-CENTRUM VOOR RESEARCH IN DE METALLURGIE VZW [BE/BE]; Rue Montoyer 47, B-1000 Bruxelles (BE).
- (72) Inventeur; et
- (75) Inventeur/Déposant (pour US seulement): LE CRAZ, Sébastien [BE/BE]; Avenue Rogier 32/51, B-4000 Liège (BE).

- (74) Mandataires: VAN MALDEREN, Michel etc.; Office Van Malderen, Boulevard de la Sauvenière 85/043, B-4000 Liège (BE).
- (81) États désignes (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.
- (84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

avec rapport de recherche internationale

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR COATING A METAL SURFACE

(54) Titre: PROCEDE DE REVETEMENT DE SURFACE METALLIQUE

(57) Abstract: The invention concerns a method for continuously coating a moving substrate, preferably a steel metal strip, said coating deposited on the substrate comprising an ultrafine thickness between 20 and 2000 nm, and preferably between 40 and 500 nm. The invention is characterized in that the deposition is based on an aqueous solution containing oxide nanoparticles, and carried out in controlled pH conditions at high substrate temperature, preferably higher than 200 °C, the duration of the deposition being less than 10 seconds, and preferably less than 2 seconds.

(57) Abrégé: La présente invention se rapporte à un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, de préférence une bande métallique en acier, ledit revêtement déposé sur le substrat comprenant une couche ultra-fine d'épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé: à partir d'une solution acqueuse contenant des nanoparticules d'oxydes; dans des conditions de pH contrôlé; à haute température de substrat, de préférence supérieure à 200 °C; la durée du dépôt étant inférieure à 10 secondes, et de préférence inférieure à 2 secondes.



PCT/BE02/00162

PROCEDE DE REVETEMENT DE SURFACE METALLIQUE

5 Objet de l'invention

[0001] La présente invention se rapporte à un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, plus particulièrement une bande métallique en acier revêtu ou galvanisé, au moyen d'une couche protectrice ultra-fine constituée de nanoparticules d'oxyde, de préférence de silicium, titane ou zirconium.

10

Arrière-plan technologique

[0002] On connaît bien l'effet bénéfique de différents métaux, comme le zinc ou l'aluminium, pour la protection des bandes d'acier contre la corrosion. De nombreux procédés permettent de réaliser en continu le dépôt 0d'une couche de zinc ou d'aluminium sur une bande défilant dans un bain contenant l'un ou l'autre de ces métaux ou un de leurs alliages à l'état fondu. Ces dépôts obtenus au trempé ont généralement une épaisseur de 5 à 25 microns.

[0003] On réalise des dépôts plus minces, au plus de quelques microns, par électrodéposition ou parfois à partir d'une phase vapeur du métal de protection.

20

25

30

15

Premier enjeu : revêtement sans chromate

Après la protection anticorrosion constituée par la couche de zinc ou autre métal sacrificiel décrit ci-dessus, il faut encore réaliser une couche qui à la fois facilite l'accrochage d'un éventuel revêtement ultérieur et en outre protège la surface du métal revêtu contre des variations d'aspect en cours de stockage. Plusieurs types de revêtements sont connus. Parmi ceux-ci figurent la phosphatation au zinc, le traitement alcalin, la silanation, la chromatation, etc. Le choix d'un traitement donné dépend du type d'utilisation à laquelle le produit est destiné.

[0005] A l'heure actuelle, les meilleures tenues à la corrosion sont obtenues avec des procédés comprenant au moins un rinçage chromique. Malheureusement, le chrome hexavalent qui est utilisé pour effectuer ces traitements est une substance très toxique et dont l'utilisation est de plus en plus réglementée. En raison de cet état de fait, on observe une demande croissante pour des aciers revêtus sans chrome hexavalent.

35 Second enjeu : le coil-coating en fin de ligne de galvanisation

[0006] Une des techniques permettant d'appliquer sous-couche et peinture de manière spécialement efficace est le "coil-coating", c'est-à-dire le dépôt d'un

revêtement organique en continu sur bande défilante et rembobinée en fin de ligne. Aujourd'hui cependant, le procédé d'application de peinture est le plus souvent dissocié de celui de la galvanisation. Cette situation s'explique par la grande difficulté à appliquer de la peinture sur des lignes aussi rapides que celles de la galvanisation. Ainsi donc les dépôts de peinture sont soit effectués chez l'acheteur des tôles, soit appliqués sur des lignes dédiées exclusivement au pré-traitement et à la peinture.

D'énormes efforts conjoints de la part des sidérurgistes et des fabricants de peintures visent à simplifier les procédés de dépôt des peintures pour les rendre applicables à grande vitesse. L'objectif est de pouvoir appliquer revêtement métallique, tel que zinc ou autre, et peinture dans une même ligne. Les intérêts d'un tel couplage sont multiples. Premièrement, on élimine l'utilisation d'huile pour la protection anticorrosion de la bande le temps de son stockage et/ou transport. Enfin, on limite le nombre d'installations et en particulier les importants investissements et les frais de maintenance liés aux systèmes de débobinage et de rembobinage.

15

20

25

30

10

Des réponses prometteuses : oxyde de silicium, titane, zirconium, aluminium, cérium ou antimoine

[0008] Si on examine la façon de réaliser la couche de protection des surfaces métalliques revêtues ou non, les oxydes de silicium, titane, zirconium, aluminium, cérium ou antimoine sont des composés très prometteurs. Ils sont tout d'abord insensibles aux oxydants. Ce sont également des isolants électriques, de surcroît relativement inertes chimiquement. Ainsi, une couche ultra-fine et dense de ce type d'oxydes pourrait suffire à assurer une bonne protection contre la corrosion.

[0009] Paradoxalement il est connu que les surface métalliques sont en fait toujours porteuses d'un film d'oxyde mais que, sous sa forme naturelle, il n'est guère utilisable pour remplir les fonctions de protection et d'accrochage. En effet, des processus tels que la galvanisation à chaud ou l'oxydation d'origine thermique conduisent à la formation d'oxydes, par exemple de zinc ou d'aluminium, à la surface des bandes d'acier. Cependant, cette protection est faible et en outre ces oxydes sont inertes et ne permettent pas ou permettent moins favorablement l'accrochage ultérieur d'un revêtement organique tel qu'une peinture (voir par exemple *Le livre de l'acier*, G. BERANGER *et al.*, Ed. Lavoisier Tec & Doc (1996) pp. 700-701). Pour surmonter cette difficulté on peut songer à transformer chimiquement la surface galvanisée, obtenue par dissolution et/ou élimination de ces oxydes inertes, en une surface réactive disponible pour un revêtement ultérieur.

Les oxydes favorables précités (de silicium, etc.) possèdent aussi l'avantage d'être à la fois compatibles avec les métaux et avec les matières organiques entrant dans la composition des peintures. En effet, la Demanderesse a constaté que ces

oxydes et les surfaces métalliques à protéger peuvent, dans certaines conditions, se lier chimiquement via un pont oxygène. De même, en passant par la formation de silanes organiques, il est possible d'obtenir des liaisons covalentes, de forte énergie, entre des molécules organiques et des oxydes de ce type. Ceux-ci constituent donc des candidats idéaux afin de permettre une excellente liaison entre le substrat et la peinture.

[0011] De plus, la nécessité de trouver de nouveaux procédés de revêtement des aciers galvanisés a mis en valeur des composés chimiques qui avaient été délaissés jusqu'à présent.

[0012] Ainsi, les nanoparticules commercialisées pourtant depuis plus de 60 ans ne sont réellement incorporées que depuis une dizaine d'année comme composant principal d'une couche de traitement avant peinture.

Les avantages de l'utilisation des nanoparticules sont multiples. Tout d'abord, elles sont moins réactives que des précurseurs moléculaires comme les silanols, les sels minéraux ou les précurseurs organométalliques et donc permettent d'obtenir des solutions bien plus stables. Ensuite, elles sont suffisamment petites pour permettre la réalisation de revêtements ultra-fins (quelques centaines de nanomètres). En outre, leur utilisation permet la réalisation de revêtements plus ductiles qu'un revêtement dense (par exemple en verre fondu). Enfin, bien que les solutions de ces nanoparticules soient classées comme corrosives ou nocives, elles ne sont ni toxiques, ni dangereuses pour l'environnement comme peuvent l'être les solutions à base de chrome hexavalent.

Etat de la technique

Des tentatives de dépôt de revêtements ultra-fins, entre autres de nanoparticules de silice, par voie humide ont été menées mais ces essais se sont révélés peu satisfaisants en terme de vitesse de réaction. Les durées de dépôt doivent en effet être courtes du fait que le revêtement doit être réalisé à même les lignes de galvanisation dont la vitesse est typiquement de 2 à 3 mètres/seconde.

[0015] Entre autres essais, on peut citer :

- le dépôt d'un mélange ethysilicate/silice (technologie sol-gel) sur aluminium ; ce procédé nécessite un séchage lent, donc de longue durée, pour limiter la formation de fissures lors de l'évaporation du solvant (brevets américains US-A-5 514 211 et US-A-5 879 437 de Alcan Inc.);
- le rinçage, également de longue durée, dans une solution de silicate/sel métallique suivi d'un traitement à base de silane, nécessaire vu le manque d'énergie fournie au système. Le procédé a été développé par Armco Steel et a fait l'objet de la demande européenne EP-0 492 306-A2;

15

20

25

10

15

20

25

- la trempe de pièces revêtues dans un mélange à base de silicate minéral ou organique, généralement de silicate de potassium. Cette opération est proposée à une température légèrement supérieure (125°C). De bonnes propriétés de tenue à la corrosion sont annoncées mais l'accrochage de revêtements ultérieurs n'est pas pris en compte et les temps de traitement sont encore longs puisque des temps allant jusqu'à 60 secondes sont rapportés. Cette méthode a été brevetée par Zaclon Corporation (US-A-5 068 134);
- le traitement d'un acier galvanisé dans une solution contenant principalement de la silice nanométrique, suivi d'un séchage. Des demandes de brevet ont été déposées par NKK Corp. (JP-A-92 96276 ou JP-A-92 96277); ici encore le temps de séchage est prohibitif;
 - le traitement d'un acier galvanisé par une solution de particules d'oxyde ou d'un mélange d'oxyde (SiO₂, Sb₂O₃, Al₂O₃, ZrO₂ ou TiO₂) dont la surface adsorbe des ions Ni ou Co. On applique aussi un séchage (demande de brevet JP-A-21 04675 déposée par Sumitomo Metal Ind. Ltd.).

Dans chacune des solutions proposées ci-dessus, le fait de travailler à de basses températures implique une vitesse d'agglomération faible des nanoparticules. Le manque d'énergie ne favorise pas non plus la bonne liaison des particules entre elle. Ceci va se ressentir finalement dans la cohésion de la couche qui aura tendance à se montrer friable.

[0017] D'autres solutions ont été proposées, en particulier des traitements par électrolyse. Ce type de procédé est efficace car l'énergie thermique est remplacée par de l'électricité :

- le dépôt d'un composé zinc-silice sur tôle d'acier par électrolyse à partir d'une solution contenant de la silice colloïdale, des surfactants et des sels de zinc. La morphologie du revêtement n'est pas la même que celle d'un revêtement de silice pure. Il y a en particulier beaucoup moins de points d'accrochage pour une couche de revêtement organique telle qu'une peinture (brevet américain US-A-4 655 882 de Okayama - Ken);
- la réalisation d'une couche d'oxyde de Cr/nanoparticules de silice sur une tôle galvanisée par une électrolyse cathodique. La silice joue ici le rôle de matrice pour le revêtement. Malheureusement, ce procédé nécessite l'utilisation du Cr(VI) (demande de brevet européen EP-0 247 290 de Kawasaki Steel).

15

Buts de l'invention

[0018] La présente invention vise à fournir un procédé pour recouvrir un métal d'un dépôt d'oxyde protecteur ultra-fin, de préférence de silicium, titane, zirconium, cérium, yttrium ou antimoine.

5 [0019] Un but complémentaire de l'invention est de fournir un procédé alternatif aux procédés recourant à l'utilisation de produits répertoriés comme toxiques, en particulier un procédé n'utilisant pas de chrome(VI).

[0020] Un autre but de l'invention est de fournir un procédé à mise en œuvre très rapide et simple d'utilisation, en particulier pouvant être mis en œuvre dans le cadre du "coil-coating".

Principaux éléments caractéristiques de l'invention

[0021] Un premier objet de la présente invention se rapporte à un procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, comme par exemple une bande métallique en acier revêtu, ledit revêtement déposé sur le substrat comprenant une couche ultra-fine d'épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé :

- à partir d'une solution aqueuse contenant des nanoparticules d'oxydes,
- dans des conditions de pH contrôlé,
- 20 à haute température, de préférence supérieure à 200°C,
 - la durée du dépôt étant inférieure à 10 secondes, et de préférence inférieure à 2 secondes.

[0022] Selon l'invention, le dépôt est effectué sur un substrat constitué d'un métal nu, de préférence d'acier, aluminium, zinc, ou de cuivre, ou d'un premier métal revêtu d'un second métal, de préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage d'au moins deux de ces métaux.

[0023] Avantageusement, les nanoparticules comprennent des oxydes, de préfèrence SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Sb₂O₅, Y₂O₃, ZnO, SnO₂, ou des mélanges de ces oxydes, sont hydrophiles et/ou hydrophobes, ont une taille comprise entre 1 et 100 nm et se trouvent dans la solution à une teneur comprise entre 0,1 et 10%, et de préférence entre 0,1 et 1%.

Selon une caractéristique importante de l'invention, le pH de la solution est adapté de façon à permettre la dissolution et/ou l'enlèvement d'oxydes superficiels sur le substrat métallique lors de son contact avec la solution et à conférer aux particules présentes dans la solution une charge électrique suffisante. Ainsi on veut éviter tout agglomérat dans la solution et rendre les particules les plus réactives possibles sans déstabiliser la solution.

35

20

25

[0025] De plus, le pH des solutions à base de nanoparticules de SiO₂, SnO₂, TiO₂, ZnO, Sb₂O₅ ou de leurs mélanges est basique et de préférence compris entre 9 et 13, tandis que le pH des solutions à base de nanoparticules de ZrO₂, CeO₂, SiO₂, Sb₂O₅ ou de leurs mélanges est acide et de préférence compris entre 1 et 5.

De préférence, le pH des solutions à base de mélange de nanoparticules est adapté pour que la solution soit stable pendant le temps de son utilisation.

[0027] De manière encore préférée, dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution peut être basique. De manière similaire, dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution peut être acide.

[0028] Selon une première forme d'exécution préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par immersion de durée contrôlée du substrat dans un bac de trempe contenant la solution.

[0029] Selon une deuxième forme d'exécution préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par projection de la solution sur le substrat au moyen d'un ou plusieurs gicleurs. On entend par gicleur(s) tout système, assisté ou non par gaz comprimé, qui projette des gouttelettes de la solution.

[0030] Selon une troisième forme d'exécution préférée de l'invention, le dépôt est réalisé par dépôt de la solution sur le substrat au moyen d'un rouleau.

[0031] De préférence, la solution qui vient en contact avec la bande est maintenue à une température inférieure à 50°C et de préférence inférieure à 35°C et la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C.

[0032] Encore préférentiellement, lorsque le substrat possède déjà un revêtement métallique avant le traitement, la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C et inférieure de 30 à 100°C à la température de fusion dudit métal de revêtement.

30 [0033] Selon une caractéristique particulière de l'invention, lorsque le substrat possède un revêtement métallique obtenu par trempage, de préférence par galvanisation au trempé à chaud, le dépôt est effectué juste après le dépôt métallique.

[0034] Selon une autre caractéristique de l'invention, dans le cas de substrats possédant déjà un revêtement métallique effectué par trempage, on protège ledit substrat de contacts importants avec l'air.

[0035] Avantageusement, le dépôt est limité dans le temps en faisant varier la hauteur d'immersion dans le cas d'un dépôt dans une solution ou la longueur arrosée dans le sens de défilement dans le cas d'une projection de la solution par gicleur(s).

[0036] Selon un aspect général de l'invention, le solvant utilisé comprend de l'eau avec éventuellement un co-solvant pouvant disperser les nanoparticules de manière efficace.

[0037] Avantageusement, on ajoute à la solution de nanoparticules des agents pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence avec le substrat ou la peinture, et/ou pour favoriser le glissement lors du formage.

10 [0038] Après investigation supplémentaire, les inventeurs ont constaté que le substrat revêtu peut être rincé après revêtement au moyen d'eau ou d'une solution à base de silanes organiques ou d'acide carboxylique contenant une fonction susceptible de former ultérieurement une liaison organique forte.

[0039] Il est en outre avantageux que le procédé de l'invention comprenne 15 des moyens :

- de mesure et de régulation du pH en continu,
- pour assurer le renouvellement de la solution et l'élimination des produits excédentaires de la réaction,
- pour assurer le mélange homogène du bain, en vue d'éviter des turbulences à sa surface.

[0040] Plus spécifiquement, selon la première forme d'exécution préférée, on contrôle la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules dans le bain et le pH du bain.

[0041] Plus spécifiquement, selon la deuxième forme d'exécution préférée, on contrôle la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution projetée, le débit de projection et le pH.

[0042] Un autre avantage significatif du procédé de revêtement de la présente invention est qu'il ne nécessite aucune opération de séchage supplémentaire après la réalisation proprement dite du revêtement.

Jun deuxième objet de la présente invention concerne une installation pour le revêtement d'une bande d'acier par trempage à chaud, comprenant un dispositif pour l'obtention d'une deuxième couche de revêtement par mise en œuvre du procédé de l'invention, caractérisé en ce que ledit dispositif est situé après les éléments assurant les opérations d'essorage et de solidification de la première couche de revêtement, ledit procédé étant réalisé dans ce dispositif à une température inférieure d'environ 100°C à la température de solidification, de préférence entre 200 et 350°C.

10

20

[0044] Enfin, un troisième objet de la présente invention concerne un produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, profilé ou tube, revêtu d'un dépôt protecteur ultra-fin au moyen du procédé de l'invention, caractérisé en ce que ledit dépôt protecteur comprend des nanoparticules d'oxyde ou de mélange de ces oxydes, de préférence SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Sb₂O₅, Y₂O₃, ZnO, ou SnO₂, sans chrome hexavalent et présente une épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm.

Description détaillée de l'invention

La présente invention a pour objet un procédé de revêtement de surfaces métalliques, de façon à créer une couche superficielle qui en assure à la fois la protection et la possibilité d'accrochage d'un revêtement ultérieur. Le substrat à revêtir d'une couche de protection ultra-fine est soit un métal nu, tel que acier, aluminium, zinc, cuivre, etc., soit un métal revêtu d'une couche d'un autre métal telle qu'une couche de zinc, d'alumínium, d'étaín ou d'un alliage de ces métaux.

15 [0046] Selon l'invention, ce traitement se caractérise par l'utilisation de nanoparticules d'oxyde.

[0047] Les particules utilisées sont de préférence les oxydes suivants : SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Sb₂O₅, Y₂O₃, ZnO, SnO₂. Elles sont soit pures, soit sous forme de mélange, hydrophiles et/ou hydrophobes. La taille des particules est comprise entre 1 et 100nm. Le solvant utilisé est soit l'eau, soit l'alcool, soit encore un mélange eau/alcool. On peut également utiliser un autre solvant pouvant disperser les nanoparticules de manière efficace.

[0048] Différentes techniques de dépôts peuvent être utilisées :

- immersion de durée contrôlée dans un bac de trempe ;
- 25 projection d'une solution par spray (vaporisateur, gicleurs), c'est-à-dire propulsion sous l'effet de la pression de la solution ou par un gaz porteur sous pression ;
 - dépôt par un rouleau ("roll coater").

L'obtention d'une couche ultra-mince est liée à des durées de dépôt inférieures à 5-10 secondes, et de préférence à deux secondes. En outre, un temps court est requis car la température du substrat baisse durant le dépôt; il est impératif d'appliquer un temps court pour obtenir un séchage de la bande par la chaleur y présente du fait de sa température propre en fin de traitement. Ce type de séchage "naturel" évite en effet les risques d'endommagement du revêtement par un séchage forcé de l'extérieur.

[0050] La température du substrat joue un rôle important dans le procédé de l'invention. De préférence, si l'on travaille à une température supérieure à 200°C, on peut profiter de la température de la bande dans le cas d'un revêtement au trempé. Dans ce cas, en effet, la bande est recuite en continu dans un four, immergée dans le bain de

10

15

20

25

30

métal liquide puis après essorage et solidification du revêtement, elle est encore à haute température. On ne peut cependant pas la refroidir trop rapidement car cela affecterait sa planéité. Selon une caractéristique importante de l'invention, on procédera au dépôt à une température de substrat de l'ordre de la température de solidification du métal de revêtement diminuée d'environ 30 à 100°C.

[0051] Selon la présente invention, l'agglomération des nanoparticules sur la bande métallique se fait principalement lors de la première seconde de contact entre la solution précitée et la bande chaude, par exemple dans un bain de trempe. Le temps de séjour dans le bain étant de préférence inférieur à 2 secondes, la chaleur résiduelle de la tôle à la sortie du bain permet un "auto-séchage" rapide de la couche de revêtement formée.

[0052] Dans le cas d'un métal non revêtu, on peut dans certains cas profiter de la chaleur du métal emmagasinée par exemple dans un recuit continu des bandes d'acier, un nettoyage à haute température, etc. On peut aussi chauffer le métal à traiter par flamme, par induction, etc.

[0053] La température de la solution, quant à elle, va conditionner sa réactivité et sa stabilité, ainsi que la vitesse de refroidissement. Elle sera maintenue avant dépôt à une température inférieure à 50°C et de préférence inférieure à 35°C.

[0054] Le pH de la solution au moment du dépôt constitue un aspect crucial car il conditionne l'accrochage du présent traitement sur la surface métallique, qu'elle soit revêtue ou non. La présence d'un oxyde non protecteur tel que Al₂O₃ ou ZnO à la surface du zinc n'est, selon la Demanderesse, pas une bonne chose. En conséquence, son élimination est une priorité. Pour cela, la solution colloïdale de nanoparticules est modifiée avec l'ajout d'un composé basique comme la soude, l'hydroxyde de potassium ou le carbonate d'ammonium. L'augmentation de pH qui en résulte est destinée à permettre la solubilisation de l'oxyde de surface existant par la formation d'un hydroxyde. Le bouillonnement de l'eau à la surface du zinc balaie alors aisément ce composé et rend la surface exempte de tout oxyde préexistant ou non désiré. On vise à charger électriquement au maximum les nanoparticules de la surface à revêtir pour éviter tout agglomérat dans la solution colloïdale et à rendre les particules les plus réactives possibles sans déstabiliser la solution. A cet égard, il convient aussi d'adapter le pH des solutions utilisées.

[0055] Dans le cas de substrats possédant déjà un revêtement métallique effectué par trempage, on protège le substrat de contacts importants avec l'air, afin d'éviter la formation d'une couche trop importante d'oxydes inertes. Celle-ci ne pourrait en effet être enlevée en des temps de traitement acceptables en ligne.

[0056] Cette augmentation de pH a aussi d'autres avantages. Elle rend la silice plus réactive grâce à une concentration de surface plus importante en silanolate. De plus, d'après certains auteurs, cela permettrait de réaliser des revêtements denses. Les meilleurs résultats en terme d'adhérence et de poudrage du revêtement sont obtenus pour des pH compris entre 9 et 13. Pour des pH inférieurs à 9, la silice est poudreuse et peu adhérente. Pour un pH supérieur à 13, la solution colloïdale devient instable : la silice polymérise et précipite d'elle-même.

L'utilisation de bains alcalins est préconisée lorsqu'on travaille avec des solutions de nanoparticules d'oxydes tels que SiO₂, SnO₂, TiO₂, ZnO, Sb₂O₅. Par contre, pour des solutions à base de nanoparticules d'oxydes tels que ZrO₂, CeO₂, à nouveau SiO₂ et Sb₂O₅, on préconise leur utilisation à un pH acide et de préférence compris entre 1 et 5.

[0058] Cependant, on pourra utiliser des solutions de pH soit basique, soit acide lorsque le substrat comprend un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre.

[0059] Le Tableau I montre l'influence du pH d'une solution colloïdale de nanoparticules de silice sur l'adhérence ultérieure d'une peinture, dans le cas de tôles galvanisées prétraitées à partir de ladite solution colloïdale prise à différentes valeurs de pH.

20

10

15

Tableau I

Adhérence	pH 7	pH 9	pH 11	pH 12
quadrillage + tape (*)	-	•	0	+
pliage 0T + tape (**)	-	0	0	+

Légende :

- grande surface de métal dénudé visible
- 0 faible surface de métal dénudé visible
- + pas de surface de métal exposée, aucune trace de peinture sur le tape

- (*) test de griffure par peigne de façon à réaliser un quadrillage sur la peinture suivi d'un test d'adhérence par scotch tape ;
- (**) test de pliage de la tôle à 180°, le rayon de courbure du pli ne permettant pas l'insertion d'une même tôle dans le pli. Suivi d'un test d'adhérence par scotch tape.
 - [0060] En ce qui concerne la chimie du bain de dépôt, d'une part la concentration en particules dans le bain est comprise entre 0,1 et 10%, et de

10

préférence entre 0.1 et 1%. D'autre part, du point de vue de la gestion chimique du bain de traitement, on prévoit des moyens de mesure et de régulation du pH en continu, un renouvellement de la solution, une élimination des produits de réaction et un système de mélange adapté pour éviter les turbulences au niveau de la surface du bain, étant entendu que la surface du bain doit être la plus plane possible.

L'épaisseur du dépôt est typiquement de 20 à 5000nm, de préférence de 50 à 1000nm. Le réglage de l'épaisseur est effectué par exemple par des mesures en ligne ellipsométriques ou des mesures nucléaires. Dans le cas de l'immersion dans un bain, les paramètres de contrôle sont notamment la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules et le pH du bain. Dans le cas de l'aspersion par gicleurs, les paramètres de contrôle sont notamment la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution vaporisée, le débit des sprays, le pH.

15 [0062] Des additifs peuvent être ajoutés aux particules de base :

- soit pour améliorer la résistance à la corrosion (basées sur des composés minéraux, tels que CrX, MoX, etc., ou organiques);
- soit pour favoriser le glissement lors du formage (MoS₂, PTFE, etc.).

[0063] Après dépôt, il peut être intéressant d'effectuer un rinçage à base d'une solution aqueuse à quelques pour mille en silane organique. Le but en est double : d'abord, obtenir un bon rinçage du surplus de silice et ensuite profiter de l'occasion pour fonctionnaliser la surface de la couche d'oxyde avec des fonctions organiques de type amine, alcool, epoxy ou encore double liaison carbone-carbone (par exemple acrylate). Ceci permet de renforcer la liaison ultérieure silice/substance organique.

Description d'une forme d'exécution préférée de l'invention

[0064] En guise d'exemple d'application de l'invention, on citera ci-après une ligne de revêtement en continu d'une bande d'acier.

- 30 [0065] Une ligne continue de revêtement au trempé comprend en général les étapes successives suivantes :
 - la bande passe en continu dans un four de recuit;
 - elle plonge ensuite dans un bain de métal liquide qui va servir à la revêtir ;
- au sortir du bain, la bande suit un trajet vertical : d'abord, l'excès de métal de revêtement y est enlevé par des essoreurs à gaz et ensuite, ce revêtement se solidifie pendant que la bande monte vers un rouleau supérieur;

20

la bande parcourt enfin un trajet où les opérations suivantes sont appliquées : refroidissement par air, brouillard et/ou trempe à l'eau, laminage d'écrouissage, conversion de surface (chromatage).

[0066] La vitesse de ligne est typiquement de l'ordre de 120 m/min (soit 2 m/s). La température de bande est de l'ordre de 460 °C dans le bain. Dans le cas du revêtement galvanisé, la température diminue graduellement pour atteindre 340 – 390 °C au rouleau supérieur ; elle diminue ensuite progressivement. Dans le cas du revêtement dit "galvanneal" (alliage ZnFe), on réchauffe la bande immédiatement après l'essorage jusqu'à 490 – 560 °C puis on la refroidit avant qu'elle n'atteigne le rouleau supérieur.

[0067] Dans une telle ligne, le revêtement peut-être appliqué par exemple

- par spray pendant le trajet vertical de la bande vers le rouleau supérieur ou juste après ce rouleau, la température de la bande à cet endroit étant typiquement
 comprise entre 200 et 350°C;
 - par immersion dans un bain de solution lors d'un trajet vertical descendant.

Les surfaces traitées sont des métaux ou alliages pouvant être composés de fer (aciers), d'aluminium, de zinc ou de cuivre ainsi que les inox. Il est également très intéressant d'utiliser ce procédé de revêtement pour protéger des surfaces revêtues comme les aciers galvanisés (c'est-à-dire les aciers revêtus avec un alliage à base de zinc ou d'aluminium).

[0069] Le procédé de l'invention est applicable à toute pièce métallique de forme particulière (par exemple tubes, profilés, fils, etc.) mais aussi aux bandes métalliques qui seront découpées pour donner des tôles.

- 25 [0070] La réalisation de cette couche présente l'avantage de protéger le substrat contre une détérioration prématurée causée par des agents agressifs extérieurs (chimiques, thermiques, mécaniques, etc.). Ce revêtement a également comme avantages :
 - de limiter la formation de la corrosion ;
- 30 de créer une couche isolante électriquement, notamment à destination de l'application aux tôles utilisées dans la construction électrique et électronique ;
 - d'assurer une protection contre les empreintes digitales en cours de fabrication ou en service ;
 - d'améliorer la résistance du produit aux griffes et à l'abrasion.

10

[0071] Le revêtement de l'invention a également l'avantage d'apporter une meilleure tenue du métal aux différents traitements qu'il va subir par la suite et notamment :

- d'améliorer l'adhérence de revêtements organiques ajoutés ultérieurement pour protéger ou donner un autre aspect (couleur, brillance, etc.) ;
- d'améliorer la résistance d'assemblages collés ;
- d'améliorer l'aptitude au formage.

[0072] Le procédé de l'invention présente aussi l'avantage de pouvoir être réalisé dans une fourchette étroite de temps. Ce temps court est exigé d'une part par la mise en œuvre sur ligne rapide (et donc avec limitation de la longueur du bain ou de l'arrosage) et d'autre part par le produit lui-même, qui demande que la réaction de formation du revêtement soit rapide. Ce choix de la Demanderesse est délibéré est lié à la constitution et à la structure de la couche formée.

[0073] Selon l'invention, le séchage après revêtement étant très rapide, il s'ensuit que l'on peut envoyer directement la bande sur une ligne de "skinpass" (série de rouleaux humides) destinée à modifier les propriétés mécaniques de la bande, sans opération de séchage supplémentaire. A cet égard, l'invention présente l'avantage sur l'état de la technique que, dans le cas d'un bain avec long temps de séjour, la tôle perd sa chaleur dans le bain et l'on doit ajouter une installation de séchage supplémentaire (voir par ex. JP-A-92 96275).

[0074] Outre ces exigences, le procédé de l'invention permet de satisfaire aux exigences actuelles en terme de protection de l'environnement (procédés "chromefree") et de simplification des procédés.

20

25

REVENDICATIONS

- Procédé pour revêtir en continu un substrat en mouvement, de préférence une bande métallique en acier, ledit revêtement déposé sur le substrat comprenant une couche ultra-fine d'épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé :
 - à partir d'une solution aqueuse contenant des nanoparticules d'oxydes,
 - dans des conditions de pH contrôlé,
 - à haute température du substrat, de préférence supérieure à 200°C,
- la durée du dépôt étant inférieure à 10 secondes, et de préférence inférieure à 2 secondes.
 - 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le dépôt est effectué sur un substrat constitué d'un métal nu, de préférence d'acier, aluminium, zinc, ou de cuivre, ou d'un premier métal revêtu d'un second métal, de préférence une bande d'acier recouverte d'une couche de zinc, d'aluminium, d'étain ou d'un alliage d'au moins deux de ces métaux.
 - 3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que les nanoparticules comprennent des oxydes, de préférence SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Sb₂O₅, Y₂O₃, ZnO, SnO₂, ou des mélanges de ces oxydes, sont hydrophiles et/ou hydrophobes, ont une taille comprise entre 1 et 100 nm et se trouvent dans la solution à une teneur comprise entre 0,1 et 10%, et de préférence entre 0,1 et 1%.
 - 4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que le pH de ladite solution est adapté de façon à permettre la dissolution et/ou l'enlèvement d'oxydes superficiels sur le substrat métallique lors de son contact avec la solution et à conférer aux particules présentes dans la solution une charge électrique suffisante pour éviter tout agglomérat.
 - 5. Procédé selon la revendication 3 ou 4, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de nanoparticules de SiO₂, SnO₂, TiO₂, ZnO, Sb₂O₅ ou de leurs mélanges est basique et de préférence compris entre 9 et 13.
- 6. Procédé selon la revendication 3 et 4, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de nanoparticules de ZrO₂, CeO₂, SiO₂, Sb₂O₅ ou de leurs mélanges est acide et de préférence compris entre 1 et 5.
- 7. Procédé selon la revendication 5 ou 6, caractérisé en ce que le pH des solutions à base de mélange de nanoparticules est adapté pour que la solution soit stable pendant le temps de son utilisation.

20

30

- 8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution est basique.
- 9. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que dans le cas où le substrat présente une couche superficielle comprenant un composé de zinc, d'aluminium, de fer, d'étain, de chrome, de nickel ou de cuivre, le pH de la solution est acide.
- 10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,
 10 caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par immersion de durée contrôlée du substrat dans un bac de trempe contenant la solution.
 - 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par projection de la solution sur le substrat au moven d'un ou plusieurs gicleurs.
- 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que le dépôt est réalisé par dépôt de la solution sur le substrat au moyen d'un rouleau.
 - 13. Procédé selon l'une quelconque des revendication 10 à 12, caractérisé en ce que la solution qui vient en contact avec la bande est maintenue à une température inférieure à 50°C et de préférence inférieure à 35°C.
 - 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C.
- 15. Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce que, lorsque le substrat possède déjà un revêtement métallique avant le traitement, la température du substrat au début du dépôt est supérieure à 200°C et inférieure de 30 à 100°C à la température de fusion dudit métal de revêtement.
 - 16. Procédé selon la revendication 15 caractérisé en ce que, lorsque le substrat possède un revêtement métallique obtenu par trempage, de préférence par galvanisation au trempé à chaud, ledit dépôt est effectué juste après le dépôt du revêtement métallique.
 - 17. Procédé selon la revendication 16 caractérisé en ce que, dans le cas de substrats possédant déjà un revêtement métallique effectué par trempage, on protège ledit substrat de contacts importants avec l'air.
 - 18. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le dépôt en limité dans le temps en faisant varier la

10

15

25

hauteur d'immersion dans le cas d'un dépôt dans une solution ou la longueur arrosée dans le sens de défilement dans le cas d'une projection de la solution par gicleur(s).

- 19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant utilisé comprend de l'eau avec éventuellement au moins un co-solvant pouvant disperser les nanoparticules de manière efficace.
- 20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'on ajoute à la solution de nanoparticules des agents pour l'amélioration de la résistance à la corrosion et/ou l'adhérence avec le substrat ou la peinture et/ou pour favoriser le glissement lors du formage.
- 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que le substrat revêtu peut être rincé après revêtement au moyen d'eau ou d'une solution à base de silanes organiques ou d'acide carboxylique contenant une fonction susceptible de former ultérieurement une liaison organique forte.
- 22. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens :
- de mesure et de régulation du pH en continu,
- pour assurer le renouvellement de la solution et l'élimination des produits 20 excédentaires de la réaction,
 - pour assurer le mélange homogène du bain, en vue d'éviter des turbulences à sa surface.
 - 23. Procédé selon la revendication 22, caractérisé en ce qu'on contrôle la température de la bande et du bain, le temps de séjour de la bande dans le bain, la concentration en nanoparticules dans le bain et le pH du bain.
 - 24. Procédé selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'on contrôle la température de la bande, le temps d'arrosage, la concentration en nanoparticules dans la solution projetée, le débit de projection et le pH.
- 25. Procédé selon l'une quelconque des revendications 30 précédentes, caractérisé en ce qu'il ne nécessite aucune opération de séchage supplémentaire après la réalisation proprement dite du revêtement.
 - 26. Installation pour le revêtement d'une bande d'acier par trempage à chaud, comprenant un dispositif pour l'obtention d'une deuxième couche de revêtement par mise en œuvre du procédé de revêtement selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit dispositif est situé après les éléments assurant les opérations d'essorage et de solidification de la première

couche de revêtement, ledit procédé de revêtement étant réalisé dans ce dispositif à une température inférieure d'environ 100°C à la température de solidification, de préférence entre 250 et 350°C.

27. Produit métallurgique plat ou long, de préférence bande, fil, profilé ou tube, revêtu d'une couche protectrice ultra-fine au moyen du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisé en ce que ladite couche protectrice comprend des nanoparticules d'oxyde ou de mélange de ces oxydes, de préférence SiO₂, TiO₂, ZrO₂, Al₂O₃, CeO₂, Sb₂O₅, Y₂O₃, ZnO, ou SnO₂, sans chrome hexavalent et présente une épaisseur comprise entre 20 et 2000nm, et de préférence entre 40 et 500nm.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No PCT/BE 02/00162

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C23C2/26 C23C24/08 C23C2/04 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C23C IPC 7 Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) PAJ. WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Relevant to claim No. Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages Category * 1-27 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Y vol. 013, no. 187 (C-592), 2 May 1989 (1989-05-02) & JP 01 011983 A (NISSHIN STEEL CO LTD). 17 January 1989 (1989-01-17) abstract WO OO 68460 A (PPG INDUSTRIES OHIO) 1-27 Y 16 November 2000 (2000-11-16) page 2, line 1 - line 10 page 3, line 6 -page 4, line 34 page 6, line 8 - line 20 page 7, line 4 - line 8; claims 1-8,15-17 1-27 US 5 853 850 A (MASATOSHI IWAI) Y 29 December 1998 (1998-12-29) column 10, line 11 -column 12, line 11; claims 1,4,6,12-14,16 -/--Patent family members are listed in annex. Further documents are listed in the continuation of box C. X Special categories of cited documents: *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but "A" document defining the general state of the lart which is not considered to be of particular relevance. cited to understand the principle or theory underlying the invention *E* earlier document but published on or after the international "X" document of particular relevance; the claimed Invention filino date cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another "Y" document of particular relevance; the claimed invention citation or other special reason (as specified) cannot be considered to involve an inventive step when the *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such doc ments, such combination being obvious to a person skilled other means in the art. document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *&* document member of the same patent family Date of mailing of the international search report Date of the actual completion of the international search 27/02/2003 20 February 2003 Name and mailing address of the ISA Authorized officer European Patent Office, P.B. 5818 Palentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo ni, Elsen, D Fax: (+31-70) 340-3016

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internal Application No PCT/BE 02/00162

C.(Continu	ntion) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT	Relevant to claim No.
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Helevant to claim two.
Α	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 134 (C-581), 4 April 1989 (1989-04-04) & JP 63 297576 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 5 December 1988 (1988-12-05) abstract	1-3,11, 16,26,27
A	US 4 818 568 A (TAKENORI DEGUCHI) 4 April 1989 (1989-04-04) column 3, line 67 -column 4, line 2; claims 1,6	1,2,4, 11,26,27
A	US 3 379 557 A (GEORGE R. HOOVER) 23 April 1968 (1968-04-23) column 2, line 37 - line 38 column 3, line 33 -column 4, line 38; claims 1-12	1
A	DE 43 22 465 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 6 April 1995 (1995-04-06) column 1, line 64 -column 2, line 11 column 2, line 51 - line 59 column 4, line 8 - line 44; claims 1-11	1-3,26, 27
A	DE 199 42 025 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEANDTEN FORSCHUNG) 8 March 2001 (2001-03-08) column 1, line 23 - line 26 column 2, line 5 - line 8 column 2, line 44 - line 45 column 3, line 24 - line 32 , sentence 52 - sentence 54 column 4, line 47 - line 54; claims 1-3	1-3,26,

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

lation on patent family members

Internal Application No
PCT/BE 02/00162

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
JP 01011983	Α	17-01-1989	NONE		
WO 0068460	Α	16-11-2000	AU	4996600 A	21-11-2000
			EP	1177328 A1	06-02-2002
			WO	0068460 A1	16-11-2000
			US	6312812 B1	06-11-2001
US 5853850	Α	29-12-1998	JP	2871558 B2	17-03-1999
			JP	9137285 A	27-05-1997
			JP	3282482 B2	13-05-2002
			JP	9095788 A	08-04 - 1997
			JP	10030162 A	03-02-1998
			CN	1177020 A ,B	25-03-1998
			KR	213852 B1	02-08-1999
			TW	401465 B	11-08-2000
JP 63297576	Α	05-12-1988	NONE		
US 4818568		04-04-1989	 ЈР	2078428 C	09-08-1996
00 (010000			JP	7096699 B	18-10-1995
			JP	62050474 A	05-03-1987
			AU	592364 B2	11-01-1990
			AU	6223486 A	24-03-1987
			CA	1254084 A1	16-05-1989
			DE	3684454 D1	23-04-1992
			ΕP	02352 97 A 1	09-09-1987
			WO	87013 9 7 A1	12-03-1987
			KR	9210545 B1	05-12-1992
			JP	2566203 B2	25-12-1996
			JP	62156272 A	11-07-1987
US 3379557		23-04-1968	AT	268817 B	25-02-1969
	- -		DE	1521109 A1	07-08-1969
			GB	1117323 A	19-06-1968
		06-04-1995	DE	4322465 A1	06-04-1995
DE 4322465	Α	00-04-1995	UL	4322403 AI	

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demand nationale No PCT/BE 02/00162

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C23C2/26 C23C24/08 C23C2/04

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 C23C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) PAJ, WPI Data, EPO-Internal, CHEM ABS Data

Calegone *	identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no, des revendications visées
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 187 (C-592), 2 mai 1989 (1989-05-02) & JP 01 011983 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 17 janvier 1989 (1989-01-17) abrégé	1-27
Y	WO 00 68460 A (PPG INDUSTRIES OHIO) 16 novembre 2000 (2000-11-16) page 2, ligne 1 - ligne 10 page 3, ligne 6 -page 4, ligne 34 page 6, ligne 8 - ligne 20 page 7, ligne 4 - ligne 8; revendications 1-8,15-17	1-27

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
*Calégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement perlinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt International ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée	 "T' document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention "X" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément "Y" document particulièrement pertinent; l'inven tion revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier "&" document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale
20 février 2003	27/02/2003
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationa Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2 Nt. – 2280 HV Rijswijk Tet. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Elsen, D

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

PCT/BE 02/00162

OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS	
identification des documents cités, avec,le cas échéant, l'indicationdes passages pertinents	no, des revendications visées
US 5 853 850 A (MASATOSHI IWAI) 29 décembre 1998 (1998-12-29) colonne 10, ligne 11 -colonne 12, ligne 11; revendications 1,4,6,12-14,16	1-27
PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 134 (C-581), 4 avril 1989 (1989-04-04) & JP 63 297576 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 5 décembre 1988 (1988-12-05) abrégé	1-3,11, 16,26,27
US 4 818 568 A (TAKENORI DEGUCHI) 4 avril 1989 (1989-04-04) colonne 3, ligne 67 -colonne 4, ligne 2; revendications 1,6	1,2,4, 11,26,27
US 3 379 557 A (GEORGE R. HOOVER) 23 avril 1968 (1968-04-23) colonne 2, ligne 37 - ligne 38 colonne 3, ligne 33 -colonne 4, ligne 38; revendications 1-12	1
DE 43 22 465 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 6 avril 1995 (1995-04-06) colonne 1, ligne 64 -colonne 2, ligne 11 colonne 2, ligne 51 - ligne 59 colonne 4, ligne 8 - ligne 44; revendications 1-11	1-3,26, 27
DE 199 42 025 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEANDTEN FORSCHUNG) 8 mars 2001 (2001-03-08) colonne 1, ligne 23 - ligne 26 colonne 2, ligne 5 - ligne 8 colonne 2, ligne 44 - ligne 45 colonne 3, ligne 24 - ligne 32 , phrase 52 - phrase 54 colonne 4, ligne 47 - ligne 54; revendications 1-3	1-3,26,
	US 5 853 850 A (MASATOSHI IWAI) 29 décembre 1998 (1998-12-29) colonne 10, ligne 11 -colonne 12, ligne 11; revendications 1,4,6,12-14,16 PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 134 (C-581), 4 avril 1989 (1989-04-04) & JP 63 297576 A (NISSHIN STEEL CO LTD), 5 décembre 1988 (1988-12-05) abrégé US 4 818 568 A (TAKENORI DEGUCHI) 4 avril 1989 (1989-04-04) colonne 3, ligne 67 -colonne 4, ligne 2; revendications 1,6 US 3 379 557 A (GEORGE R. HOOVER) 23 avril 1968 (1968-04-23) colonne 2, ligne 37 - ligne 38 colonne 2, ligne 37 - ligne 38 colonne 3, ligne 67-colonne 4, ligne 38; revendications 1-12 DE 43 22 465 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG) 6 avril 1995 (1995-04-06) colonne 1, ligne 64 -colonne 2, ligne 11 colonne 2, ligne 8 - ligne 44; revendications 1-11 DE 199 42 025 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEANDTEN FORSCHUNG) 8 mars 2001 (2001-03-08) colonne 1, ligne 23 - ligne 26 colonne 2, ligne 5 - ligne 8 colonne 2, ligne 44 - ligne 45 colonne 2, ligne 44 - ligne 45 colonne 3, ligne 24 - ligne 32 , phrase 52 - phrase 54 colonne 4, ligne 47 - ligne 54;

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aw

res de familles de brevets

PCT/BE 02/00162

					1 ,	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,	
Document au rapport o	l brevet cité de recherche		Date de publication	1	Membre(s) de la amilie de brevet(s)	Date de publication	
JP 010	11983	A	17-01-1989	AUCUN	1		
			16-11-2000	 AU	4996600 A	21-11-2000	
MO 006	3846U	^	10 11 2000	EP	1177328 A1	06-02-2002	
				WO	0068460 A1	16-11-2000	
				US	6312812 B1	06-11-2001	
			29-12-1998	JP	2871558 B2	17-03-1999	
מכ כט	22020	^	27 12 1550	ĴΡ	9137285 A	27-05-1997	
				JР	3282482 B2	13-05-2002	
				JP	9095788 A	08-04-1997	
				JP	10030162 A	03-02-1998	
				CN	1177020 A ,B	25-03-1998	
				KR	213852 B1	02-08-1999	
				TW	401465 B	11-08-2000 	
JP 63	 297576	Α	05-12-1988	AUCU	N		
	18568	Α	04-04-1989	 ЈР	2078428 C	09-08-1996	
U3 40	10300	•		JP	7096699 B	18-10-1995	
				JP	62050474 A	05-03-1987	
				AU	592364 B2	11-01-1990	
				AU	6223486 A	24-03-1987	
				CA	1254084 A1	16-05-1989	
				DE	3684454 D1	23-04-1992	
				EP	0235297 A1	09-09-1987	
				WO	8701397 A1	12-03-1987 05-12-1992	
				KR	9210545 B1	25-12-199 <i>6</i>	
				JP	2566203 B2	11-07-1987	
				JP	62156272 A		
		A	23-04-1968	AT	268817 B	25-02-1969	
US 3	379 557	*	25 04 1900	DE	1521109 A1	07-08-1969	
				GB	1117323 A	19-06-1968	
DE 4	322 46 5	Α	06-04-1995	DE	4322465 A1	06-04-199	
DF 1	9942025	A	08-03-2001	DE	19942025 A1	08-03-200	

PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶: WO 99/48641 (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: A1 B23K 35/363 // 103/10 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 30. September 1999 (30.09.99) PCT/DE99/00851 (81) Bestimmungsstaaten: CA, CN, IN, JP, KR, MX, RU, US, ZA, (21) Internationales Aktenzeichen: europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, 23. März 1999 (23.03.99) GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). (22) Internationales Anmeldedatum: Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: 198 13 023.6 25. März 1998 (25.03.98) DR Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen. (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): SOLVAY FLUOR UND DERIVATE GMBH [DE/DE]; Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SESEKE-KOYRO, Ulrich [DE/DE]; Uhlandstrasse 6, D-34246 Vellmar SESEKE-KOYRO, (DE). FREHSE, Joachim [DE/DE]; Breithauptstrasse 2, D-30625 Hannover (DE). BECKER, Andreas [DE/DE]; Martin-Ottens-Ring 7, D-29331 Lachendorf (DE). (74) Anwalt: LAUER, Dieter; Solvay Pharmaceuticals GmbH, Hans-Böckler-Allee 20, D-30173 Hannover (DE).

(54) Title: NEW FLUXING AGENTS

(54) Bezeichnung: NEUE FLUSSMITTEL

(57) Abstract

According to the invention components made of aluminium and aluminium alloys can be welded at temperatures of up to 600 °C using a fluxing agent on the basis of alkall fluorozincate or alkali fluoride/zinc fluoride mixtures. Other fluxing agents, for example on the basis of potassium fluoroaluminate can be used in addition. Alkali fluorozincate fluxing agents, especially potassium and cesium fluorozincate fluxing agents, act not only as a fluxing agent but also improve the surface quality since zinc and alkali fluoroaluminates are deposited on the surface of the components. The invention also relates to new fluxing agents on the basis of alkall metal fluorozincates.

(57) Zusammenfassung

Bauteile aus Aluminium und Aluminiumlegierungen können unter Verwendung eines Flußmittels auf Basis von Alkalifluorzinkat oder Alkalifluorid/Zinkfluorid-Gemischen bei Temperaturen von bis zu 600 °C verlötet werden. Andere Fluxe, beispielsweise auf Basis von Kaliumfluoraluminat, können zusätzlich verwendet werden. Alkalifluorzinkat-Fluxe, insbesondere Kalium- und Cesiumfluorzinkat-Fluxe wirken nicht nur als Flux, sondern bilden auch eine Vergütung der Oberfläche, indem Zink und Alkalifluoraluminate auf der Oberfläche der Bauteile abgeschieden werden. Es werden auch neue Flußmittel auf Basis von Alkalimetallfluorzinkaten beschrieben.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

	A 11	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AL	Albanien			LT		SK	
AM	Armenica	FI	Finnland		Litauen		Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadachikistan
BE	Beigien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungara	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL.	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volkarepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL.	Polen		-
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumânien		
CZ	Techechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dinemark	LK	Sri Lanke	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

Neue Flußmittel

Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf neue Flußmittel zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, ein Lötverfahren und gelötete Bauteile.

Baugruppen (beispielsweise Kühler für Automotoren oder Wärmetauscher) von Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen können durch Verlöten (Hartlöten) dieser Teile hergestellt werden. Mit Vorteil verwendet man ein Flußmittel auf Basis von Fluoraluminat, welches die Oberfläche der miteinander zu verlötenden Bauteile von oxidischen Anhaftungen befreit. Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat eignen sich besonders gut für Aluminium oder magnesiumarme Aluminiumlegierungen. Ein solches Verfahren wird im britischen Patent 1 438 955 offenbart. Die Herstellung von entsprechenden Flußmitteln wird beispielsweise von Willenberg, US-A 4,428,920 und Meshri, US-A 5,318,764 sowie von Kawase, US-A 4,579,605 beschrieben.

Flußmittel, die Fluoraluminate des Cesiums enthalten, sind beispielsweise bei Suzuki, US-A 4,670,067 und Shimizu, US-A 5,171,377 beschrieben. Derartige Flußmittel, die zusätzlich auch Kaliumfluoraluminat-Flußmittel enthalten können, sind besonders gut geeignet zum Verlöten von Aluminiumlegierungen mit höherem Magnesiumgehalt.

Beim Verlöten geht man so vor, daß man auf die zu verbindenden Bauteile das Flußmittel (beispielsweise in Form einer Aufschlämmung) sowie ein Lotmetall aufbringt. Die Bauteile werden in der gewünschten Position zusammengefügt und

2

erhitzt. Zunächst schmilzt das Flußmittel und reinigt die Oberfläche, dann schmilzt das Lot. Anschießend läßt man die

Teile abkühlen.

Die US-A 5,190,596 lehrt, daß man dem Flußmittel anstelle eines Lotmetalls ein Metall zusetzen kann, welches beim Löten mit dem Aluminium ein Eutektikum bildet. Geeignete Metalle sind Kupfer, Zink und Germanium, insbesondere Silicium.

Der Zusatz von bestimmten Metallfluorsilikaten in bestimmten Mengen kann das Lotmetall überflüssig machen (siehe EP-A 810 057 und die deutsche Patentanmeldung 196 36 897.9). In der letzteren Patentanmeldung wird offenbart, daß ein Gemisch von Kaliumfluoraluminat-Flußmittel und Kaliumfluorsilikat, in welchem das Kaliumfluorsilikat in einer Menge von 6 bis 50 Gew.-% enthalten ist, ein Lotmetall entbehrlich macht.

In der eingangs erwähnten britischen Patentschrift 1,438,955 wird erläutert, daß kleinere Mengen von Alkalimetallzinkfluoriden, bis hin zu 5 Mol-%, im Flußmittel toleriert werden können. Ihre Anwesenheit bringe jedoch keinerlei Vorteile in bezug auf die Senkung des Schmelzpunktes, alle hätten vielmehr den Effekt, den Schmelzpunkt anzuheben. Haramaki, US-A 4,645,119 offenbart Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat, welche 3 bis 30 Gew.-% ZnF,, gegebenenfalls in Form von KZnF3 enthalten. Das Zinkfluorid zersetzt sich bei der Löttemperatur, und das metallische Zink bedeckt die gelöteten Teile oder die ganze Oberfläche der miteinander zu verlötenden Bauteile und verleiht dem Aluminium einen verbesserten Korrosionsschutz.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein neues Anwendungsverfahren sowie neue, dafür verwendbare Flußmittel zur Verfügung zu stellen. Diese Aufgabe wird durch das erfindungsgemäße Verfahren, den neuen Flux und das neue Flußmittel gelöst.

Das erfindungsgemäße Verfahren zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen unter Verwendung eines Flußmittels

3

auf Basis von komplexen Fluoriden sieht vor, daß das Flußmittel Alkalifluorzinkat oder Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid als Flux enthält und man bei einer Temperatur im Bereich von 420 bis 600 °C, vorzugsweise unterhalb von 590 °C, lötet.

Daß Alkalifluorzinkat bzw. Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid bei diesen Temperaturen eine Flußmittelwirkung aufweisen, ist eine unerwartete Erkenntnis. Überraschenderweise wirken Alkalifluorzinkate jedoch als Flußmittel, auch wenn man das Verlöten bei Temperaturen durchführt, die weit unterhalb des Schmelzpunktes des verwendeten Alkalifluorzinkats liegen. Die Schmelzpunkte von KZnF3 und K2ZnF4 liegen z. B. bei 870 °C und 737 °C, es dürfte also bei Temperaturen unterhalb von 600 °C gar nicht zu einem Lötvorgang kommen. Es bietet sich folgende Erklärung an: in Anwesenheit lotbildender Komponenten wie z. B. Silicium bildet sich ein Al-Si-Eutektikum. Dies generiert aufgrund elektrochemischer Vorgänge ein Alkalifluoraluminat-Flußmittel in situ; beispielsweise wird angenommen, daß KZnF3+Al (aus der Al-Si-Legierung) sich unter Bildung von KAlF4 oder KF und AlF3 und Zn-Metall umsetzt. Dies ist allerdings nur ein Erklärungsversuch, der die Phänomene wie den Lötvorgang und die Bildung von Zn erklären könnte.

Gemische von Alkalifluorid (bzw. Alkalifluoriden) und Zinkfluorid ergeben brauchbare Lötungen. Das Molverhältnis von Alkalifluorid zu Zinkfluorid kann im Bereich etwa 1:1 liegen, z. B. von 1:1,05 bis 1,05:1. Es kann aber auch eine der beiden Komponenten im größeren Überschuß vorliegen, besonders das Zinkfluorid. Bevorzugt setzt man allerdings Alkalifluorzinkate ein, denn sie ergeben bessere Lötungen.

Der Begriff "Alkalifluorzinkat" im Rahmen der vorliegenden Erfindung umfaßt Verbindungen der allgemeinen Formel (MF)_x·(ZnF₂)_y, wobei M = Li, Na, K, Rb, Cs und 0>x≥4 sowie 0>y≥4. "Alkalifluorid" umfaßt die Fluoride von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Cesium.

4

Bevorzugt sind x und y ganze Zahlen, nämlich unabhängig voneinander 1, 2,3 oder 4; x und y können aber auch in einem substöchiometrischen Verhältnis zueinander stehen. Entweder x, y oder beide sind dann zwar größer als 0, stellen aber keine ganze Zahl dar. In diesem Fall ist es bevorzugt, wenn y größer ist als x.

Der Begriff "Flußmittel" umfaßt im Rahmen der vorliegenden Erfindung jene Verbindungen, welche die beim Löten erwünschte oberflächenreinigende Wirkung (insbesondere Entfernung oxidischer Schichten) aufweisen. Das Flußmittel kann aus Alkalifluorzinkat bestehen; andere Flußmittel sind dann nicht enthalten. Das Flußmittel kann auch andere Flußmittel neben Alkalifluorzinkat aufweisen. Beispielsweise kann das Flußmittel eine Mischung von Alkalifluorzinkat mit Alkalifluoraluminat, beispielsweise Kaliumfluoraluminat und/oder Cesiumfluoraluminat, darstellen. Das Alkalifluorzinkat kann als reine Verbindung oder als Gemisch von Alkalifluorzinkaten vorliegen. Beipielsweise kann man reines Kaliumfluorzinkat oder reines Cesiumfluorzinkat einsetzen. Dabei kann es sich um Verbindungen handeln, die in einer oder mehreren Phasen vorliegen. Beispielsweise kann man reines KZnF, oder aber Gemische von KZnF3 und K2ZnF4 einsetzen. Man kann aber auch entsprechende Gemische mit verschiedenen Alkalimetallkationen verwenden.

Bevorzugte Fluorzinkate sind Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluorzinkat. Diese können natürlich auch als Gemisch enthalten sein.

Sofern Cesiumfluorzinkat als einziges Fluorzinkat im Flußmittel enthalten ist, liegt es in einer Menge von 5 oder mehr Gew.-% vor. Vorzugsweise ist das Alkalifluorzinkat in einer Menge von mehr als 30 Gew.-% insbesondere in einer Menge von 50 oder mehr Gew.-% im Flußmittel enthalten. Die Prozentangaben beziehen sich auf das als 100 Gew.-% gesetzte Flußmittel. Sofern es sich nicht um reine Alkalifluorzinkat-Flußmittel handelt, stellen andere Flußmittel den Rest auf

PCT/DE99/00851

100 Gew.-% des Gemisches dar, insbesondere Flußmittel auf Basis von Kalium- und/oder Cesiumfluoraluminat.

Das Flußmittel kann vielfach als solches, ohne Zusatz von Hilfsstoffen, eingesetzt werden. Beispielsweise können lotplattierte Aluminiumbleche mit reinem Flußmittel verlötet werden. Neben dem Flußmittel können anwendungsfertige Zusammensetzungen gewünschtenfalls Hilfsstoffe umfassen. Das Flußmittel kann auch Hilfsstoffe enthalten wie Bindemittel, Dispergiermittel, Lotmetall, Lotmetall-Vorstufen, lotbildende Materialien wie Metallfluorsilikate, insbesondere Alkalifluorsilikate, oder Stabilisatoren. Im erfindungsgemäßen Verfahren sind Flußmittel aus reinem Alkalimetallfluorzinkat sowie Flußmittel, die zusätzlich Kaliumfluoraluminat und/oder Hilfsstoffe enthalten, sehr gut anwendbar.

Sofern Bindemittel im Flußmittel enthalten ist, ist es zweckmäßig in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-% enthalten. Sofern Lotmetall im Flußmittel enthalten ist, ist es zweckmäßig in einer Menge von 25 bis 75 Gew.-% enthalten. Das Flußmittel kann wie in den US-Patenten 5,100,048 und 5,190,596 beschrieben, lotbildende Metalle wie Silicium, Kupfer oder Germanium beigemischt enthalten. Diese sind dann in einer Menge von ca. 10 bis ca. 80 Gew.-% enthalten. Die vorstehend beschriebenen Mengenangaben können auch unter- oder überschritten werden. Die effektiv wirksame Mindest- oder Maximalmenge kann durch Handversuche (Lötversuche) ermittelt werden.

Als Lotmetall-Vorstufe kann auch Metallfluorsilikat, wie Alkalifluorsilikat, beispielsweise Kaliumhexafluorsilikat enthalten sein. Sofern es enthalten ist, liegt die Menge zweckmäßig im Bereich von 5 bis 95 Gew.-%.

Die vorstehenden Prozentangaben beziehen sich auf das als 100 Gew.-% gesetzte gesamte Flußmittel.

Wie in der DE-Anmeldung 196 36 897.9 gezeigt wird, kann lotfrei gelötet werden, wenn mindestens 6 Gew.-% $\rm K_2SiF_6$ im Flußmittel enthalten sind. Das gleiche trifft laut

EP-A 810 057 für Flußmittel zu, die 7 bis 15 Gew.-% Metall-fluorsilikate wie Cs₂SiF₆, CsHSiF₆, oder CsKSiF₆ enthalten. Bei K₂SiF₆ sind hierfür 25 bis 50, ja sogar bis 75 Gew.-% vorteilhaft. Aber auch wenn Metallfluorsilikate in geringen Mengen im Flußmittel enthalten sind, beispielsweise in einer Menge von 1 bis weniger als 6 Gew.-%, werden die Flußmitteligenschaften hinsichtlich der Benetzungseigenschaften der zu lötenden Oberfläche, aber auch der Schmelzpunkt des Flußmittels positiv beeinflußt.

Bei einem geplanten Einsatz des Flußmittels in Form einer Aufschlämmung können auch noch Dispergiermittel enthalten sein, die die Suspension stabilisieren.

Das Flußmittel kann in bekannter Weise auf die zu verbindenden Bauteile aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen aufgebracht werden. Die Trockenapplikation auf Basis von elektrostatischer Sprühtechnologie ist aufgrund der guten Fluidisierungseigenschaften der Flußmittel möglich. Alternativ kann man das Flußmittel in Form von wäßrigen bzw. organischen Suspensionen oder als Paste auf die zu verbindenden Werkstoffe applizieren. Wäßrige oder organische Aufschlämmungen enthalten zweckmäßig 15 bis 75 Gew.-% des Flußmittels. Man kann auch Suspensionen des Flußmittels in organischen Flüssigkeiten, zweckmäßig die üblicherweise als organische Lösungsmittel verwendete Substanzen wie Alkohole, insbesondere Methanol, Ethanol, Propanol oder Isopropanol sowie Polyole einsetzen. Andere organische Flüssigkeiten ("carrier") sind Ether, z. B. Diethylenglycolmonobutylether, Ketone wie Aceton, Ester von Alkoholen, Diolen oder Polyolen. Binder für die Anwendung als Paste ist z. B. Ethylcellulose. Mittels Filmbildnern, gewöhnlich Polymere, die in organischen Lösemitteln, z. B. Aceton, löslich sind, können Flußmittel mit gegebenenfalls Lot oder Lot-Vorstufe auf das Werkstück aufgebracht werden und ergeben nach dem Verdampfen des Lösemittels einen fest haftenden Film. Geeignete Polymere sind z. B. (Meth-)Acrylate. Beim Löten verdampft der Filmbildner dann.

WO 99/48641

Bei der Anwendung kann das Lotmetall, sofern benötigt, im Flußmittel enthalten sein (als beigemischtes Pulver), es kann als Plattierung auf den zu verlötenden Bauteilen bereits aufgebracht sein oder zusätzlich zum Flußmittel aufgebracht werden.

Die Löttemperatur ist abhängig vom verwendeten Lot oder dem lotbildenden Metall oder Stoff. Unterhalb einer Lotmetall-Liquidustemperatur von 450 °C spricht man definitionsgemäß vom Weichlöten (= "soldering"), darüber hinaus vom Hartlöten (= "brazing"). Es gibt niedrigschmelzende Lote, wie z. B. Zink-Aluminium-Lote, die bereits ab 390 °C oder reines Zink-Lot, das bereits ab 420 °C zum Verlöten verwendet werden kann. Andere Lote können bei höherer Temperatur verlötet werden. Al-Si-[Cu]-Lote kann man ab [530 °C] bzw. 575 °C verwenden.

Im allgemeinen reicht eine Lottemperatur bis 600 °C aus. Bevorzugt lötet man bei 390 °C bis 600 °C, insbesondere bei 420 bis 590 °C. Dabei herrscht Umgebungsdruck. Ein Löten, z. B. im Vakuum, unter Verdampfen des Flußmittels, wie in der JP-A 03/099 795 beschrieben, fällt nicht unter die vorliegende Erfindung. Man kann Flammen- oder Ofen-löten, insbesondere in inerter Atmosphäre (z. B. N₂-Atmosphäre).

Für das erfindungsgemäße Verfahren kann man bekannte Flußmittel einsetzen. Die japanische Anmeldung 71/293 699 offenbart beispielsweise Flußmittel bestehend aus Kaliumfluorzinkat in einem bestimmten molaren Verhältnis. Die US-A 4,645,119 offenbart ein Flußmittel auf Basis von Kaliumfluoraluminat, welches auch Kaliumfluorzinkat enthält. Das Kaliumfluorzinkat wurde als Zusatz zur Korrosionsverbesserung eingesetzt, nicht als Flußmittel. Die europäische Patentanmeldung EP-A-0 659 519 offenbart ein Flußmittel zum Aluminiumfluorid, welches Kaliumfluorid, Zinkfluorid und Aluminiumfluorid innerhalb bestimmter Bereiche enthält. Möglicherweise sind hier Kaliumfluorzinkate enthalten.

Im folgenden werden neue Flußmittel beschrieben, die im erfindungsgemäßen Verfahren brauchbar sind und ebenfalls Gegenstand der Erfindung sind.

Ein Gegenstand der Erfindung ist ein Flußmittel, brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, welches Alkalimetallfluorzinkat und Lotmetall oder insbesondere eine Lotmetall-Vorstufe enthält sowie gegebenenfalls Alkalimetallfluoraluminat und gegebenenfalls Hilfsmittel oder daraus besteht. Alkali bedeutet vorzugsweise Kalium, Cesium und Rubidium. Bevorzugtes Alkalimetallfluorzinkat sind Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat; bevorzugte Lotmetall-Vorstufe ist Silicium, Kupfer, Zink oder Germanium oder ein Metallfluorsilikat, vorzugsweise ein Alkalimetallfluorsilikat, insbesondere Kaliumfluorsilikat und/oder Cesiumfluorsilikat. Gewünschtenfalls können übliche Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator enthalten sein. Bereits ab 2 Gew.-% Alkalifluorzinkat sind schon positive Einflüsse auf das Lötverhalten feststellbar. Die Hilfsmittel, beispielsweise Binder, können in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels enthalten sein. Das Flußmittel enthält gemäß einer Ausführungsform vorzugsweise 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat (als einzigen flußmittelwirksamen Bestandteil) und 5 bis 95 Gew.-% Lot oder Lotmetall-Vorstufe, oder es besteht aus ihnen.

Sofern zusätzlich zum Alkalifluorzinkat und Lotmetall oder Lotmetall-Vorstufe noch Alkalifluoraluminat im Flußmittel enthalten ist, betragen die Mengen vorzugsweise 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluorzinkat, 5 bis 90 Gew.-% Lot oder Lotmetall-Vorstufe und 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluoraluminat. Das Flußmittel kann aus diesen Bestandteilen bestehen, oder es können Hilfsmittel in einer Menge von 10 bis 90 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels, enthalten sein. Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält das Flußmittel Alkalifluorzinkat, Alkalifluoraluminat sowie mindestens eine Lotmetall-Vorstufe. Bevorzugtes Alkalifluorzin-

kat ist Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluorzinkat, bevorzugte Lotmetall ist Silicium, Germanium, Zink oder Kupfer oder Alkalimetallfluorsilicat, vorzugsweise Kaliumfluorsilikat oder Cesiumfluorsilikat. Das Flußmittel kann aus den vorgenannten Bestandteilen bestehen. Das Alkalimetallfluorzinkat ist bevorzugt in einer Menge von 2 bis 20 Gew.-%, das Alkalimetallfluoraluminat in einer Menge von 20 bis 80 Gew.-% und die Lotmetall-Vorstufe in einer Menge von 10 bis 50 Gew.-% im Flußmittel enthalten. Gewünschtenfalls können übliche Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator (für die Suspension) enthalten sein, vorzugsweise dann in einer Menge von 30 bis 70 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Flußmittels.

Noch ein Gegenstand der Erfindung ist ein Flußmittel, welches brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen ist und mehr als 5 Gew.-%, vorzugsweise mehr als 5 Mol-%, aber weniger als 100 Gew.-% Cesiumfluorzinkat sowie Kaliumfluoraluminat oder Cesiumfluoraluminat als Rest auf 100 Gew.-% enthält. Dieses Flußmittel enthält vorzugsweise mehr als 30 Gew.-%, insbesondere 50 oder mehr Gew.-% an Cesiumfluorzinkat. Vorteil dieses Flußmittels, welches gewünschtenfalls die üblichen Hilfsstoffe wie Binder, Träger oder Stabilisator enthalten kann, ist, daß man auch magnesiumhaltige Aluminiumlegierungen sehr gut löten kann. Dies wird auf das Cesium-Kation zurückgeführt. Alternativ sind deshalb auch Gemische von Kaliumfluorzinkat und Cesiumfluoraluminat oder Cesiumfluorzinkat sehr gut brauchbar.

Unter Verwendung des erfindungsgemäßen Flußmittels bzw. des erfindungsgemäßen Flußmittels hergestellte Baugruppen aus verlöteten Teilen aus Aluminium oder Aluminiumlegierungen sind ebenfalls Gegenstand der Erfindung.

Die Herstellung der benötigten Alkalifluorzinkate kann auf verschiedene Weise erfolgen. Beispielsweise kann man Alkalifluorid, z. B. Cesiumfluorid oder Kaliumfluorid, mit Zinkfluorid im gewünschten Verhältnis aufschmelzen. Alternativ kann man in wäßriger Lösung arbeiten. So kann man aus

wäßriger Lösung Alkalifluoride und Zinkfluorid unter Bildung von Alkalizinkfluorid zur Reaktion bringen und das ausgefallene Alkalizinkfluorid gewünschtenfalls isolieren. Hierzu wird eine Zinkfluorid-Lösung, die gewünschtenfalls frisch aus Zinkoxid und wäßriger HF hergestellt worden ist, mit einer Kaliumfluorid-Lösung, die gewünschtenfalls frisch aus Kaliumhydroxid und wäßriger HF erhalten worden ist, umgesetzt werden. Die Aufarbeitung erfolgt derart, daß man den ausgefallenen Feststoff von der wäßrigen überstehenden Lösung abtrennt und dann trocknet. Eine andere Vorgehensweise sieht vor, eine Lösung von Alkalibifluoriden (d. h. Addukte von HF und Akalifluorid) mit Zinkoxid umzusetzen. So kann man das Alkalifluorid und/oder das Zinkfluorid durch Umsalzen anderer Alkalibzw. Zinksalze mittels HF oder Alkali- oder Ammoniumbifluorid in der Lösung erzeugen.

Informationen über Phasendiagramme, basierend auf Thermo- und Röntgenanalysen, werden von O. Schmidt-Dumont und Horst Bornefeld in Z. anorg. allgem. Chem. 287 (1956), Seiten 120 bis 137 beschrieben. Informationen über $Cs_4Zn_3F_{10}$ werden von D. Babel in Z. Naturforsch. 20a (1965), Seiten 165 und 166 beschrieben. Eine neue Methode zur Herstellung von Fluorometallaten wird von M. K. Chaudhuri, S. K. Ghosh und Z. Hiese in J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984), Seiten 1763 bis 1964 beschrieben.

Anders als im Stand der Technik angenommen, eignen sich Alkalifluorzinkate als Flußmittel beim Aluminiumlöten bzw. Löten von Aluminiumlegierungen wie Mg-Al-Legierungen bei Temperaturen von 600 °C und weniger. Das Arbeiten im Vakuum mit Flußmittel-Dampf ist nicht nötig. Der Rückstand ist nicht korrosiv und kann überlackiert werden. Die Palette der bekannten Flußmittel wird in unvorhersehbarer Weise bereichert.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter erläutern ohne sie in ihrem Umfang einzuschränken.

PCT/DE99/00851 11

Beispiele

Beispiel 1:

Herstellung von Kaliumfluorozinkat (JF 009400)

Zinkoxid wird mit wäßriger HF zu einer Zinkfluorid-Lösung umgesetzt (Lösung 1). Lösung 1 wird unter Rühren zu einer zuvor hergestellten wäßrigen KF:HF-Lösung (Lösung 2 aus 23,3 g KF und 16 g HF) gegeben. Es wird eine Stunde nachgerührt und vom ausgefallenen Feststoff abfiltriert. Der Feststoff wird bei 110 °C im Umluftschrank getrocknet.

Ausbeute: 95,4 % (d.Th)

Analyse: XRD bestätigt reines KZnF3; Identifizierung mit

Referenzspektrum (s. Figur 1/7).

DTA bis 650 °C keine erkennbare Phasenumwandlung

Beispiel 2:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009403)

30 g CsOH wird mit wäßriger HF zu CsF·HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren 16,3 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 52,8 %(d.Th.)

Analyse: 33,9 % Cs, 37,9 % Zn

XRD lt. Anlage, kein Referenzspektrum vorhanden

(s. Figur 2/7).

DTA: mehrere Onsets, insbesondere bei 368,5 °C,

558,8 °C und 664,6 °C.

Beispiel 3:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009404)

60 g CsOH wird mit wäßriger HF zu CsF·HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren 16 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 52,8 %(d.Th.)

Analyse: 49,0 % Cs, 27,2 % Zn

XRD lt. Anlage, kein Referenzspektrum vorhanden

(s. Figur 3/7).

DTA: kleiner Onset 499 °C, Hauptpeak bei 583 °C Onset.

Beispiel 4:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009415)

Wie in Beispiel 3, jedoch wird bei ca. 90 °C für 2,5 Stunden nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 67,3 % (d.Th.)

Analyse: 58 % Cs 26,1 %Zn

XRD (s. Figur 4/7) kein Referenzspektrum vorhanden.

Beispiel 5:

Herstellung von Cesiumfluorozinkat (JF 009418)

45 g CsOH wird mit wäßriger HF zu CsF·HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren 16,3 g Zinkoxid portionsweise zugegeben und bei ca. 80 °C für 2 Stunden nachgerührt. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 73,5 % (d.Th.)

Analyse: 85,5 %Cs 36,2 %Zn

XRD, kein Referenzspektrum vorhanden (s. Figur 5/7).

DTA: Onsets bei 502,4 °C, 556,3 °C und 586,4 °C.

Beispiel 6:

Herstellung von Natriumfluorozinkat (JF 009419]

16 g NaOH wird mit wäßriger HF zu NaF HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren 32,6 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 95,0 %(d.Th.)

13

Analyse: XRD, Identifizierung mit Referenzspektrum 20 11 82

(s. Figur 6/7).

DTA: Onset bei 648,4 °C.

Beispiel 7:

Herstellung von Rubidiumfluorozinkat (JF 009420)

20,5 g RbOH wird mit wäßriger HF zu RbF·HF in Lösung umgesetzt. Zu dieser Lösung wird unter Rühren 16,3 g Zinkoxid portionsweise zugegeben. Die Aufarbeitung erfolgt wie in Beispiel 1.

Ausbeute: 93,8 % (d.Th.)

Analyse: XRD, Referenzspektrum 20 10 16 (s. Figur 7/7).

DTA: Maxima bei 638,6 °C und 683,9 °C.

Löttests

Allgemeine Lötbedingungen:

Auf einem Aluminium- bzw. AlMg-Coupon [25x25 mm], mit bzw. ohne Lot oder Lotplattierung, wird, um eine homogene Verteilung des Flußmittels auf der Oberfläche zu erhalten, eine definierte Menge Flußmittel mit ein bis zwei Tropfen Isopropanol auf der Couponoberfläche verrieben. Anschließend wird dieser Coupon mit einem Aluminiumwinkel [ca. 45°, Lauge 40 mm, Höhe 5 mm] versehen und gewartet, bis das Isopropanol abgedampft ist. Dieser Coupon wird dann in den von einer kontrollierten Atmosphäre [Stickstoff Taupunkt -40°C] durchfluteten, vorgeheizten Lötofen [ca. 400°C bei ZnAl-Loten, ca. 520°C bei AlSi(Cu)-Loten] plaziert (sogenanntes CAB-Brazing) und auf Löttemperatur [Verlöten des Winkels mit dem Coupon, je nach Lot auf bis zu 600°C] aufgeheizt [sogen. CAB Brazing Prozesses]. Nocolok® ist Kaliumfluoraluminat.

ing property and the second	17.00 18.00 19.00 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 10 1		(100 m) (100 m) (100 m)	1,010//,41 1,001/(300/4) 1,001/(300/4)	S Ditter of the state of the st	10 smis 11 ot. m ico. Anvintali	(0.4)m/ Albeit (4.5) Albeit (7.7) (5.1)	A Charles	om. Tribit Indibital
JF 009400 KZNE _R se je				Lot AISI12 zu 100 % verlötet	sehr gut gelötet		Zn-Lot, 1,5 cm nicht veriötet		
JF 009403 p. n. s. Gaznisa					inhomogene Lôtnaht	befriedigend gelötet, 6 min			
JF 009404 Cs.Znf.		ZnAL 5/2 zu 100 % verfötet			sehr gut gelötet				
JErobastis sazries					1,5 cm nicht verlötet	1,5 cm nicht verlötet			
JF(004(0)) JF0094(0) St-Pullyer/2/1	sehr gut gelötet, 100%	sehr gut ge- lötet, 100 % zuviel Lot			sehr gut ge- lötet, 100 % zuviel Lot		nicht gelötet		
JE coptoo Footbooks AST(21) 1			sehr gut ge- lötet, 100 %		sehr gut ge- lötet, 100 %				
IF ODERON SERVICE AND A SERVIC			nicht gelötet		1,5 cm nicht gelötet				
JF009404 JF0094144 ASII2 1:1		1,5 cm nicht verlötet	>90 % gelötet		sehr gut gelötet, 100 %				
KF+ZnF2 (Verribung): #= #			nicht gelötet		sehr gut gelötet, 100 %				
JF 009404 To The The JF 009404 To The JF			Bel 15 g/m² sehr gut gelötet						
CAALE,/				ZnAl 5-Lot zu 100 %, Zn-Lot zu 100 %			Zn-Lot nicht gelötet		

	1	1					- 1			
ijeji	2 zu riðtet	}			•					
98	Lot AISI 12 zu 100 % vertötet		,							
	Lot 100									
GE.	Q et					IS112, 6063 kel	arlotet			
進展	AISI 12 zu 50 % verlötet		ļ			mit Lot AISi12, Coupon 6063 + Al-Winkel	100 % verlotet			
	SO AIS									
: ; ; <u>;</u>	<u>~</u>					Lot Social	vertō-	İ	1	
9	nicht gelötet					15 g/m² m. Lot AlSi12, Coupon + Winkel 6063	8 00			
	nicht					15g AlSii * Wi	zu 100 % verfö- tet			
					nur punktuelle Vertötung					
U CI					punkt					
95.55					Ver					
æ				_						
				zu 100 % verlötet		zu 100 % verlötet				
Kar.				₹ §		3 \$				
ia.	Ste		υ Stet			Stet Stet				
2 2 E	Lot 4145 100 % gelötat		Lot 4145 zu 100 % gelötet	zu 100 % verfötet		Lot AlSi12 zu 100 % verlötel				
545	Lot 4145 100 % ge		Lot 4 100	zu 100 ° verlötet		₹ 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1 1				
								et,		et.
								gut gelötet, 60 %	gut gelötet, 100 %	gut gelötet, 60 %
					<u> </u>			<u>8</u> 8	ᇙᅌ	3.8
		elötet								
		sehr gut gelötet 100 %								
		sehi 100								
10.0										
555										77.9
	8	¹ 8	Sook							
Ė	Mose		S S	.	a	G at		4 4 2 4 4 1	2 2 2	3 (4) -
ruBeleguny	UF postos Ur Costos/Nocolok ^e 1.11 Misching : **	JF.009400 JF.0094001x,SIF ₆ 12.Vertebung	JF 009400 JF 009400 NG	JF 009418	F 009419	JF 009420		JF 009404 OF 009404 # Si-Pulver 2:1	JF DOBAGO JF DOBAGO SII FILOCO	JE 0094004 JE 0094046 SILFIUX 2:1
S	H H =	手には	5	"	4	Ŀ.	767	유유생	558	岩原家

Patentansprüche

- 1. Verfahren zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, wobei das Flußmittel Alkalifluorzinkat oder Gemische von Alkalifluorid und Zinkfluorid enthält und man bei einer Temperatur im Bereich von 390 °C bis 600 °C, vorzugsweise von 420 bis 600 °C, lötet.
- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß im Flußmittel Kalium- und/oder Cesiumfluorzinkat enthalten ist.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß, sofern Cesiumfluorzinkat im Flußmittel enthalten ist, dies in einer Menge von mehr als 5 Mol-% vorliegt.
- 4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat in einer Menge von mehr als 30 Gew.-% im Flußmittel enthalten ist.
- 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß Kaliumfluorzinkat und/oder Cesiumfluorzinkat in einer Menge von 50 oder mehr Gew.-% im Flußmittel enthalten ist.
- 6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel aus Alkalifluorzinkat oder aus Alkalifluorzinkat und Hilfsmittel besteht.
- 7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Temperatur im Bereich von 420 bis 590 $^{\rm o}{\rm C}$ lötet.
- 8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß zusätzlich zum Alkalifluorzinkat Kaliumfluoraluminat oder Cesiumfluoraluminat in einer Menge von bis zu 95 Gew.-% enthalten ist.

- 9. Verfahren nach Anspruch 1 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel Hilfsmittel wie Binder, Lotmetall, Lotmetall-Vorstufen oder Stabilisator für Suspensionen enthält.
- 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel Metallfluorsilikat, vorzugsweise Alkalifluorsilikat, enthält.
- 11. Abwandlung des Verfahrens nach Anspruch 1 zum 1otfreien Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, wobei das Flußmittel Metallfluorsilikat, vorzugsweise Alkalifluorsilikat, insbesondere Kaliumfluorsilikat, in einer Menge von mindestens 5 bis 95 Gew.-% als Lotmetall-Vorstufe enthält.
- 12. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Flußmittel in Form einer wäßrigen oder alkoholischen Aufschlämmung eingesetzt wird.
- 13. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man unter kontrollierter Atmosphäre lötet oder in der nichtoxidierenden Flamme.
- 14. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Mg-haltige Legierungen des Aluminiums lötet.
- 15. Flußmittel brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, enthaltend oder bestehend aus Alkalimetallfluorzinkat, Lotmetall-Vorstufe sowie gegebenenfalls Alkalimetallfluoraluminat.
- 16. Flußmittel brauchbar zum Löten von Aluminium und Aluminiumlegierungen, enthaltend mehr als 5 Mol-%, vorzugs-weise mehr als 30 Gew.-%, aber weniger als 100 Gew.-% Cesium-fluorzinkat.
- 17. Flußmittel enthaltend oder bestehend aus 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluorzinkat und 5 bis 95 Gew.-% Lotmetall, Lotmetall-Vorstufe, wie Silicium, Kupfer, Zink und/oder Germanium, oder Alkalifluorsilikat.

- 18. Flußmittel nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß es 5 bis 90 Gew.-% Alkalifluorzinkat , 5 bis 90 Gew.-% Lotmetall-Vorstufe und 5 bis 90 Gew.-% Kaliumfluoraluminat enthält oder daraus besteht.
- 19. Flußmittel enthaltend 5 bis 95 Gew.-% Alkalifluor-zinkat und 95 bis 5 Gew.-% Alkalifluorsilikat, oder daraus bestehend.
- 20. Flußmittel nach einem der Ansprüche 15 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß Alkali für Kalium, Cesium oder Rubidium steht.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ir ational Application No PCT/DE 99/00851

IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER B23K35/363 //B23K103/10						
i.							
	o International Patent Classification (IPC) or to both national class	ification and IPC					
	SEARCHED Ournertation searched (classification system followed by classific	eation symbols)					
IPC 6	B23K						
Documentat	tion searched other than minimum documentation to the extent the	at such documents are included in the fields se	parched				
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data	base and, where practical, search terms used	,				
•							
	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT Clation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.				
Category *	CERTION OF COCUMENT, WITH BILLICATION, WHITE CAPPING AND	Total and a second					
Х	EP O 659 519 A (NIPPON DENSO CO)	1				
	28 June 1995 (1995-06-28)		·				
	cited in the application claims; examples						
.,		TIMA	1,2,15,				
X	EP 0 399 050 A (FURUKAWA ALUMIN 28 November 1990 (1990-11-28)	I OM)	20				
	example 12						
χ	EP 0 131 444 A (HITACHI LTD)	:	1,15				
^	16 January 1985 (1985-01-16)						
	cited in the application page 5 - page 6						
X	US 4 906 307 A (FUJIYOSHI TATUY 6 March 1990 (1990-03-06)	(A)	1,9,10				
	claims; examples						
		-/	!				
		7					
X Furt	ther documents are listed in the continuation of box C.	Patent family members are listed	in annex.				
* Special co	ategories of cited documents :	"T" later document published after the inte	mational filing date				
"A" docum	nent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance	or priority date and not in contlict with cited to understand the principle or th invention	the application but sory underlying the				
	document but published on or after the International	"X" document of particular relevance; the coannot be considered novel or cannot					
"I " docum	ent which may throw doubts on priority claim(s) or i is cited to establish the publication date of another	involve an inventive step when the do "Y" document of particular relevance; the	cument is taken alone				
citatio	on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or	cannot be considered to involve an in document is combined with one or me	ventive step when the ore other such docu-				
other	means tent published prior to the international filing date but	ments, such combination being obvio in the ert.					
later	than the priority date claimed	"&" document member of the same patent Date of mailing of the international se					
	actual completion of the international search	06/08/1999	•				
	30 July 1999						
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2	Authorized officer					
	NL - 2280 HV Rijewijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Mollet, G					

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In tional Application No
PCT/DE 99/00851

ategory *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	
\	GB 1 438 955 A (ALCAN RES & DEV) 9 June 1976 (1976-06-09) cited in the application	
1	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 283 (M-1137), 18 July 1991 (1991-07-18) & JP 03 099795 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 24 April 1991 (1991-04-24) cited in the application abstract	
•	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 175 (M-596), 5 June 1987 (1987-06-05) & JP 62 006774 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 13 January 1987 (1987-01-13) abstract	
\	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 160 (M-592), 23 May 1987 (1987-05-23) & JP 61 293699 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 24 December 1986 (1986-12-24) abstract	

1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

information on patent family members

Int tional Application No PCT/DE 99/00851

Patent document sited in search report		Publication date		Patent family member(8)	Publication date
EP 0659519	A	28-06-1995	JP	7227695 A	29-08-1995
LI 0033313	••		AU	682419 B	02-10-1997
			AU	8166194 A	29-06-1995
EP 0399050		28-11-1990	JP	2258162 A	18-10-1990
LI 0033000	••		JP	2258163 A	18-10-1990
			JP	2258164 A	18-10-1990
			JP	2147164 A	06-06-1990
			JP	2169198 A	29-06-1990
			JP	2685859 B	03-12-1997
			AU	625442 B	09-07-1992 26-06-1990
			AU	4637289 A	23-06-1990
			CA	2006428 A	23-06-1990
			CA	2006659 A 9006204 A	14-06-1990
			WO	9006204 A 	14-00-1990
EP 0131444	Α	16-01-1985	JP	1483279 C	27-02-1989
ri 0131444	• •		JP	60015064 A	25-01-1985
			JP	63028705 B	09-06-1988
			CA	1220194 A	07-04-1987
			DE	3469414 A	31-03-1988
			US 	4645119 A 	24-02-1987
US 4906307		06-03-1990	JP	1202396 A	15-08-1989
03 4900007	••		JP	2607585 B	07-05-1997
			JP	1104497 A	21-04-1989
			JP	1143796 A	06-06-1989
			JP	4075119 B	27-11-1992 20-07-1993
			CA	1320416 A	20-07-1993
GB 1438955	Α	09-06-1976	ZA	7305010 A	29-01-1975
			AU	5864973 A	30-01-1975 16-01-1979
			CA	1046208 A	30-11-1976
			CH	582040 A 991492 B	30-07-1975
			IT JP	1290530 C	29-11-1985
			JP	50039660 A	11-04-1975
			JP	58027037 B	07-06-1983
			SU	1094580 A	23-05-1984
			ÜS	3951328 A	20-04-197
JP 03099795	A	24-04-1991	NON	IE	
JP 62006774	Α	13-01-1987	NON	IE	
JP 61293699		24-12-1986	NON	IE .	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ir stionales Aktenzeichen PCT/DE 99/00851

A. KLASSI IPK 6	FIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES B23K35/363 //B23K103/10		
Nach der in	ternstionsien Patentidassifikation (IPK) oder nach der nationalen Kis	esifikation und der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE		
Recherchie IPK 6	rter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymb B23K	ole)	
Booksetie	de skar sjeld van Hindon "detell gebigende Verlikheitisk masse e	quali diana untar dia rachambiatan Cabinta	4.fler
Hecherchie	rte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, a	owell crese unier die recherchieften Gebietz	таноп
Während de	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (f	Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angab	e der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 659 519 A (NIPPON DENSO CO)		1 .
	28. Juni 1995 (1995-06-28) in der Anmeldung erwähnt		·
	Ansprüche; Beispiele		
x	EP 0 399 050 A (FURUKAWA ALUMINIU	JM)	1,2,15,
	28. November 1990 (1990-11-28)	1	20
	Beispiel 12		
X	EP 0 131 444 A (HITACHI LTD)		1,15
	16. Januar 1985 (1985–01–16) in der Anmeldung erwähnt		
	Seite 5 - Seite 6		
v	US 4 ONE 207 4 (FULLYOSHI TATUVA)	,	1 0 10
X	US 4 906 307 A (FUJIYOSHI TATUYA) 6. märz 1990 (1990–03–06)	,	1,9,10
1	Ansprüche; Beispiele		
		-/	
	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu ehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	ŕ
"A" Veröffer	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : ntlichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert,	"T" Spittere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Apmeldung plobt bettelltet engelen aus	worden ist und mit der
abern "E" ätteres i	icht als besonders bedeutsam anzusehen ist Dokument, das jedoch erst am oder inach dem Internationalen	Anmeldung nicht kolitidiert, sondern nur Erfindung zugrundellegenden Prinzips o Theorie angegeben ist	
Anmei L" Veröffer	dedatum veröffentlicht worden ist htlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zwelfelhaft er-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeut kann aliein aufgrund dieser Veröffentlich	hund nicht als neu oder auf
andere	en zu lessen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer ni im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden er die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	erfinderischer Tättigkeit beruhend betrac "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeut	ung; die beanspruchte Erfindung
auegel	er die das er ienn misseren besonieren Grant - Bellesen mit (inst	kann nicht als äuf erfinderlecher Tätigke werden, wenn die Veröffentlichung mit d Veröffentlichungen dieser Kategorie in V	It beruhend betrachtet Inner oder mehreren anderen
eine B	enutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht titlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach aanspruchten Prioritätsdatum veröffertilicht worden list	diese Verbindung für einen Fachmann : "&" Veröffentlichung, die Mitglied derseiben	nahellege nd let
	sanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des Internationalen Rec	
•	0 1::14 1000	06/00/1000	-
	0. Juli 1999	06/08/1999	
Name und P	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentiaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	ł
	NL - 2280 HV R ^u swijk Tel. (+31-70) 34 - 040, Tx. 31 651 epo ni, Fax: (+31-70) 340-3016	Mollet, G	

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ir. stionales Aktenzeichen
PCT/DE 99/00851

C.(Fortsetz	ing) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN	Cote Annual Ale
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Telle	Betr. Anapruch Nr.
A	GB 1 438 955 A (ALCAN RES & DEV) 9. Juni 1976 (1976-06-09) in der Anmeldung erwähnt	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 283 (M-1137), 18. Juli 1991 (1991-07-18) & JP 03 099795 A (FURUKAWA ALUM CO LTD), 24. April 1991 (1991-04-24) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 175 (M-596), 5. Juni 1987 (1987-06-05) & JP 62 006774 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 13. Januar 1987 (1987-01-13) Zusammenfassung	
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 011, no. 160 (M-592), 23. Mai 1987 (1987-05-23) & JP 61 293699 A (TOYOTA CENTRAL RES & DEV LAB INC), 24. Dezember 1986 (1986-12-24) Zusammenfassung	
		-

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

lr tionales Aktenzeichen PCT/DE 99/00851

	echerchenbericht rtes Patentdokum		Datum der Veröffentlichung		itglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FP	0659519	Α	28-06-1995	JP	7227695 A	29-08-1995
		••		ĂÙ	682419 B	02-10-1997
				AU	8166194 A	29-06-1995
EP	0399050	Α	28-11-1990	JP	2258162 A	18-10-1990
				JP	2258163 A	18-10-1990
				JP	2258164 A	18-10-1990
				JP	2147164 A	06-06-1990
				JP JP	2169198 A 2685859 B	29-06-1990 03-12-1997
				AU	625442 B	09-07-1992
				AU	4637289 A	26-06-1990
				CA	2006428 A	23-06-1990
				CA	2006659 A	23-06-1990
				WO	9006204 A	14-06-1990
EP	0131444		16-01-1985	 JP	1483279 C	27-02-1989
				JP	60015064 A	25-01-1985
				JP	63028705 B	09-06-1988
				CA	1220194 A	07-04-1987
				DE	3469414 A	31-03-1988
				US	4645119 A 	24-02-1987
US	4906307	Α	06-03-1990	JP	1202396 A	15-08-1989
				JP	2607585 B	07-05-1997
				JP	1104497 A	21-04-1989
				JP JP	1143796 A 4075119 B	06-06-1989 27-11-1992
				CA	1320416 A	20-07-1993
GB	1438955	Α	09-06-1976	ZA	7305010 A	29-01-1975
				AU	5864973 A	30-01-1975
				CA CH	1046208 A 582040 A	16-01-1979 30-11-1976
				IT	991492 B	30-07-1975
				ĴP	1290530 C	29-11-1985
				JР	50039660 A	11-04-1975
				ĴΡ	58027037 B	07-06-1983
				SU	1094580 A	23-05-1984
				US	3951328 A	20-04-1975
JP	03099795	A	24-04-1991	KEI	łE	
JP	62006774	Α	13-01-1987	KEI	IE 	
10	61293699	A	24-12-1986	KEI	IC	



19 BUNDESREPUBLIK **DEUTSCHLAND**

® Offenlegungsschrift ® DE 100 44 454 A 1

(5) Int. Cl.7: B 23 K 35/362



MARKENAMT

② Aktenzeichen: Anmeldetag:

100 44 454.7 8. 9.2000

(3) Offenlegungstag:

12. 7. 2001

30 Unionspriorität:

09/460,903

14. 12. 1999 US

(7) Anmelder:

Ford Global Technologies, Inc., Dearborn, Mich.,

Wertreter:

Neidl-Stippler und Kollegen, 81679 München

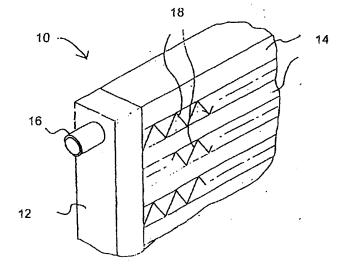
@ Erfinder:

Grab, Gerald Adam, Trenton, Mich., US; Evans, Timothy Van, Ann Arbor, Mich., US; Zaluzec, Matthew John, Canton, Mich., US; Hale, Wendy L., Saline, Mich., US

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

- Flußmittel für das CAB-Löten von Aluminiumwärmetauschern
- Die Erfindung betrifft ein Flußmittel für das CAB-Löten von Aluminiumwärmetauschern mit Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kaliumaluminiumfluorid, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-% vorliegt, Rest Kaliumaluminiumfluorid.



Beschreibung

Die Erfindung betrifft Flußmittel zum CAB-Löten nach dem Oberbegriff des Patentanspruches 1, Wärmetauscher nach Patentanspruch 7 sowie ein Lötverfahren nach Patentanspruch 14, die sich für Aluminiumwärmetauscher für Kraftfahrzeuge besonders eignen.

Es ist bekannt, Kraftfahrzeuge mit Wärmetauschern, wie Kondensern, Verdampfern, Heizkernen und Kühlern auszurüsten. Diese Wärmetauscher haben alternierende Reihen von Rohren oder Platten mit gewellten Rippen aus einem Metallmaterial, wie Aluminium oder einer Aluminiumlegierung. Typischerweise werden die Wärmetauscher zuerst zusammengebaut und dann verlötet. Bisher wurden die Wärmetauscher in einem Vakuumofen gelötet. Kürzlich wurde ein Verfahren, das als "gesteuerte Atmosphäre (CAB)" Ofenlöten bekannt ist, mit nicht korrodieren Flußmitteln eingesetzt. Das CAB-Ofenlöten ist auf Grund verbesserter Ausbeuten, niedrigerer Ofenwartungserfordernisse und größerer Lötstellenhaltbarkeit gegenüber dem Vakuumofenlöten bevorzugt.

Es ist auch bekannt, daß das CAB-Ofenlöten, das zur Zeit für die Herstellung von Aluminiumwärmetauschern eingesetzt wird, die Verwendung von Flußmitteln erfordert, solche auf Chlorid- oder Fluoridbasis, die auf den zusammengebauten Wärmetauscher vor Eintreten desselben in den CAB-Lötofen aufgebracht werden. Bevorzugt ist das Flußmittel Kalium-Aluminium-Fluorid, das auch als NocolokTM bekannt ist. Der Einsatz von Flußmittelagentien bei konventionellen Aluminiumwärmetauschern fördert die Dissoziation und das Aufbrechen von nativen Aluminiumoxid- und Magnesiumoxidschichten auf den Oberflächen der Aluminiumwärmetauscher, um das Benetzen durch die geschmolzene Überzugsschicht zwischen aufeinanderpassenden Komponenten zu fördern und schafft eine robuste Lötverbindung. Das Flußmittelaufbringen wird durch Aufbringen des Flußmittels auf die zusammengebauten Aluminumwärmetauscher durch Suspension des Flußmittels in Wasser, Aufbringen des Flußmittels auf das Äußere des Wärmetauschers und sodann gründliches Trocknen des Wärmetauschers im Ofen zur Entfernung von überschüssigem Wasser durchgeführt.

Der Mechanismus für die Reduktion des nativen Aluminiumoxids ist für das NocolokTM Flußmittel-Verfahren gut eingeführt. Bei niedrigem Magnesiumgehalt (weniger als 0,25 Gew.-% Magnesium) der zu verlötenden Blecke für die Herstellung des Aluminiumwärmetauscher kann NocolokTM wirksam die Oxide reduzieren, den Beschichtungsfluß so wie den Lötmittelfluß fördern. Aluminiumlötbleche mit höheren Magnesiumgehalt haben nicht das gleiche Oberflächenoxid sondern stattdessen ein komplexeres Oxid mit Magnesium. Die Anwesenheit von Magnesium ändert nicht nur die Oxidschicht zu einem Aluminium-Magensium-Spinellkomplex, sondern es ist auch wohlbekannt, daß Magnesium das NocolokTM-Flußmittel vergiftet, das dann als Oxidreduktionsmittel inaktiv wird. Um diesen Auswirkungen entgegenzuwirken, fördert die Zugabe von Lithiumfluorid zu NocolokTM wirksam die chemische Aktivität des Flußmittels, wodurch der Gehalt an komplexen Oxiden verringert werden kann. Wenn LiF zum Nocolok-Flußmittel dazugegeben wird, erhöht dieses den Schmelzpunkt des Flußmittels über 595°C, was oberhalb des Schmelzpunktes der Beschichtung auf dem Aluminiumlötblech ist.

Obwohl das oben genannte NocolokTM-Flußmittel beim Löten von Aluminiumwärmetauschern funktioniert, hat es den Nachteil, daß das Flußmittel lediglich bei Aluminiumlötblechen mit niedrigem Magnesiumgehalt effektiv arbeitet. Demzufolge funktioniert dieses Flußmittel nicht bei hochfesten Aluminiumlötblechlegierungen, die mehr als 0,25 Gew.-% Magnesium als Legierungselement enthalten. Das Flußmittel hat auch den Nachteil, daß es nicht umweltfreundlich ist. Es ist demzufolge Aufgabe der Erfindung, ein umweltfreundliches Flußmittel zu schaffen, das wirksam Aluminiumwärmetauscher mit einem hohen Magnesiumgehalt beim CAB-Löten löten kann.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Flußmittel des Patentanspruches 1 gelöst. Ferner bezieht sich die Erfindung auch auf einen Wärmetauscher nach Patentanspruch 7 sowie ein Verfahren zum Löten eines Aluminiumwärmetauschers nach Patentanspruch 14. Vorteilhafte Weiterbildungen ergeben sich aus den abhängigen Ansprüchen.

Demzufolge bezieht sich die Erfindung auf Flußmittel für das CAB-Löten eines Aluminiumwärmetauschers, eingeschlossen Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kalium-Aluminium-Fluorid. Das Caesiumfluorid ist zu etwa 0,1 bis etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid zu etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% anwesend, wobei Kalium-Aluminium-Fluorid den Rest bildet.

Ein Vorteil der Erfindung ist, daß ein Flußmittel für das CAB-Löten von Aluminiumwärme-tauschern für Kraftfahrzeuge geschaffen wird, das eine Zusammensetzung mit Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kalium-Aluminium-Fluorid aufweist, um den Abbau von Oxidschichten zu fördern. Ein weiterer Vorteil in der Erfindung besteht darin, daß das Flußmittel umweltfreundlich ist. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß das Flußmittel wirksam Aluminiumwärmetauscher, hergestellt aus Aluminiumlötblech mit einem hohen Magnesiumgehalt (< 0,25 Gew.-%), löten kann. Ein weiterer Vorteil der Erfindung besteht darin, daß das Flußmittel auf einer gesteuerten Zusammensetzung von Fluoridzusätzen basiert, die wirksam die komplexen Aluminium-Magensium Oberflächenoxide (auch als Spinelle bekannt) auf der Oberfläche des Aluminiumlötbleches dissoziieren, wodurch robuste, leckfreie Lötstellen ermöglicht werden.

Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich für den Fachmann aus der Lektüre der nachfolgenden Beschreibung, in der Ausführungsbeispiele der Erfindung an Hand der begleitenden Zeichnungen erläutert werden. Darin zeigen:

Fig. 1 eine perspektivische Ansicht eines Wärmetauschers; und

Fig. 2 eine vergrößerte perspektivische Ansicht einer Bohrverteilungsanordnung, die durch ein Flußmittel verlötet ist, gemäß der Erfindung, für den Wärmetauscher der Fig. 1

In der Zeichnung und insbesondere Fig. 1 ist eine Ausführungsform eines erfindungsgemäßen Wärmetauschers 10 gezeigt. Bei diesem Beispiel ist der Wärmetauscher 10 ein Kondensor für eine mit Klimaanlage (nicht gezeigt) eines Fahrzeugs, wie eines Kraftfahrzeug (nicht gezeigt) – selbstverständlich kann der Wärmetauscher 10 ein Parallelflußkondensor, ein Schlangenevaporator, ein Heizkern oder ein Öltransferkühler sein.

Der Wärmetauscher 10 umfaßt ein Paar allgemein vertikaler, paralleler Verteiler 12 (nur einer ist dargestellt), die in einem vorherbestimmten Abstand voneinander angeordnet sind. Der Wärmetauscher 10 umfaßt auch mehrere allgemein parallele, flache Rohre 14 die sich zwischen den Verteilern 12 erstrecken und ein Fluid, wie Kühlmittel, zwischen sich leiten. Der Wärmetauscher 10 umfaßt ferner ein Fluidrohr 16 zum Leiten von Fluid in den Wärmetauscher 10, der zu ei-

nem Verteiler 12 ausgeformt ist, sowie ein Fluidrohr (nicht gezeigt) um das Fluid aus dem Wärmetauscher 10, der im anderen Verteiler ausgebildet ist, zu leiten. Wärmetauscher 10 umfaßt auch mehrere gewellte oder schlangenförmige Rippen 18, die zwischen den Rohren 14 angeordnet sind und am Äußeren jedes Rohrs 14 befestigt sind. Die Rippen 18 dienen als Wärmeableitungsmittel von den Rohren 14, da sie eine zusätzliche Oberfläche für Konvektionswärmetransfer durch die über den Wärmetauscher 10 fließende Luft bieten. Selbstverständlich kann der Wärmetauscher 10 in anderen Anwendungen außer Kraftfahrzeugen eingesetzt werden.

In Fig. 2 ist eine Rohrverteileranordnung, allgemein mit 20 bezeichnet, für dem Wärmetauscher 10 gezeigt. Die Rohrverteileranordnung 20 ist eine Unterkomponente, die am Wärmetauscher 10 befestigt ist. Die Rohrverteileranordnung 20 umfaßt eine erste Komponente, nämlich das Fluidrohr 16 und eine zweite Komponente, den Verteiler 12. Das Fluidrohr 16 und der Verteiler 12 sind aus einem Material auf Aluminiumbasis hergestellt. Die Bezeichnung "Aluminiumbasis", wie sie hier verwendet wird, bedeutet, daß die Zusammensetzung auf Aluminiumbasis hauptsächlich Aluminium aufweist, aber mit anderen Metallen, wie Silicium, Kupfer, Magnesium, Zink usw. legiert sein kann. Das Material aus Aluminiumbasis ist bevorzugt ausgewählt aus Aluminiumlegierungen der Aluminium-Association-Serie 1xxx, 3xxx, 5xxx und 6xxx, wobei die 6xxx Aluminiumlegierung besonders bevorzugt ist. Das Material auf Aluminiumbasis kann bevorzugt Magnesium umfassen. Bevorzugt umfaßt das Material auf Aluminiumbasis Magnesium mit einem Gehalt von > 0,25 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen etwa 0,4 und 2,5 Gew.-%. Selbstverständlich kann der Wärmetauscher 10 auch andere Unterkomponenten außer der Rohrverteileranordnung 20 umfassen.

Wie in Fig. 2 gezeigt, umfaßt die Rohrverteileranordnung 20 jeden Verteiler 12, der neben dem Fluidrohr 16 angeordnet ist, der durch CAB-Löten am Fluidrohr 16 befestigt werden soll. Beispielsweise besitzt der Verteiler 12 eine Öffnung 21 zur Aufnahme des Fluidrohrs 16. Das Fluidrohr 16 besitzt eine Innenoberfläche 22 und eine Außenoberfläche 24. Auf der Innenoberfläche 22 und der Außenoberfläche 24 ist jeweils eine Verkleidung. Füllmaterial 26 wird auf einen Abschnitt der Außenoberfläche 24 des Fluidrohrs 16 aufgebracht, wobei das Füllmaterial 26 aus einer Aluminiumlegierung der Aluminium-Association 4xxx Serie hergestellt ist. Bevorzugt ist das Füllmaterial 26 ein 4047 Füllmaterial. Während des CAB-Lötverfahrens schmilzt das Füllmaterial 26 und fließt in die Verbindungsstelle zwischen der Außenoberfläche 24 des Fluidrohrs 16 und der Öffnung 21 des Verteilers 12, um die Verbindung zu versiegeln.

Zur Herstellung des Vorprodukts der Rohrverteileranordnung 20 wird Flußmittel auf die Verbindung zwischen dem Fluidrohr 16 und dem Verteiler 12 aufgebracht. Das Flußmittel kann auf die Verbindungsfläche durch geeignete Mittel wie Bürsten, Tauchen, Spray auf Wasserbasis oder elektrostatisches Spray aufgebracht wird, wobei letzteres bevorzugt ist, da es eine gleichmäßigere Aufbringung ermöglicht.

25

Das Flußmittel ist eine Mischung von Caesiumfluorid (CsF), Lithiumfluorid (LiF) und Kaliumaluminiumflorid (KAIF).

Das Flußmittel enthält Lithiumfluorid (LiF) zu etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-%, Cæsiumfluorid (CsF) zu etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 14 Gew.-%, wobei der Rest Kaliumaluminiumfluorid (KAIF) ist. Bevorzugt enthält das Flußmittel Lithiumfluorid (LiF) zu etwa 1 Gew.-%, Cæsiumfluorid (CsF) mit etwa 10 Gew.-%, wobei der Rest Kaliumaluminiumfluorid (KAIF) ist.

Zum Zusammenbau der Rohrverteileranordnung 20 für den Wärmetauscher 10 wird der Verteiler 12 mit dem Fluidrohr 16 unter Verwendung eines CAB-Ofen-Lötverfahrens verbunden. Das Vorprodukt der Rohrverteileranordnung 20 wird mit dem Flußmittel in den Bereichen der auszubildenden Verbindung aufgebracht. Während des CAB-Verfahrens schmilzt das Flußmittel oder verflüssigt sich bei oder um 550°C und fließt durch die poröse Aluminiumoxid (Al₂O₃) Schicht auf der Außenoberfläche 24, um die Außenoberfläche 24 zu benetzen. Dieses Benetzen schafft ein Medium, um die Dispersion der Oxidschicht zu fördern und es dem Füllmaterial 26, das geschmolzen wurde, zu ermöglichen, die Verbindung zu benetzen, in dieselbe zu fließen und einen Lötpunkt zu bilden. Die gelötete Rohrverteileranordnung kann dann aus dem Ofen genommen, abgekühlt und für den erwünschten Zweck eingesetzt werden. Selbstverständlich ist das CAB-Ofenlötverfahren konventionell und im Fachgebiet bekannt.

Verschiedene unterschiedliche Zusammensetzungen von Flußmitteln sowie deren Schmelzpunkte wurden aus einem thermischen Analysator (nicht gezeigt) erhalten. Die Zusammensetzung und die Schmelzpunkte der Flußmittel sind wie folgt:

Flußmittelzusammensetzung	Schmelzpunkt (°C)	
1% LiF 9,3% CsF	558	50
1% Lif 14% CsF	554	
10% Lif	565	
3,3% Lif 2,3% CsF	569	,
10.3% Lif 4,7% CsF	561	
15% LiF	587	55
1% LiF	572	
3,3% LiF 9,3% CsF	558	
5.7% LiF	567	
10.3% Lif 2,3% CsF	562	
5,7% Lif 4,7% CsF	562	60
1% LiF 4.7% CsF	566	
5.7% LiF 9.3% CsF	559	
5,7% LiF 4,7% CsF	562	
Nocolok TM	554	,
NOCOLOR		65

Selbstverständlich sind obige Flußmittel Zusammensetzungen, die LiF oder CsF enthalten, wobei diese in Gew.-% angegeben sind und der Rest KAIF ist.

Ferner wird ein erfindungsgemäßes Verfahren zum Verlöten der Rohrverteileranordnung 20 für Wärmetauscher 10 offenbart. Das Verfahren umfaßt die Schritte des Vorlegens mindestens einer Komponente, nämlich des Fluidrohrs 16 mit einer Innenoberfläche 22 und einer Außenoberfläche 24 und Aufbringen eines Flußmittels auf die Außenoberfläche 24. Das Verfahren kann das Vorlegen einer zweiten Komponente, des Verteilers 12 neben der Außenoberfläche 24 umfassen, wobei das Fluidrohr 16 und der Verteiler 12 unter Verwendung eines Lötverfahrens unter gesteuerter Atmosphäre (CAB) verbunden werden.

Beim CAB-Verfahren wird das Vorprodukt der Rohrverteileranordnung 20 für den Wärmetauscher 10 auf eine Löthalterung-Ofenfixierung (nicht gezeigt) gelegt und vorgeheizt, beispielsweise auf einen Temperaturenbereich von etwa 425 bis 475°F (224° bis 246°C). Der Wärmertauscher 10 und der Löthalterung-Ofenfixierung werden in eine Vorlötkammer überführt, wo diese 3 bis 15 Minuten bei etwa 750°F (399°C) durchtränkt wird. Danach werden die heißen Rohrverteileranordnungen und die Lötmittelhalter-Ofenanfixierung auf einen Förderer überführt und durch einen CAB-Ofen wegt. Im CAB-Ofen wird der Wärmetauscher 2 bis 3 Minuten bei etwa 1095 bis 1130°F (591 bis 610°C) gehalten. Die gelötete Rohrverteileranordnung 20 wird dann abgekühlt, herausgenommen und zu seinem gewünschten Einsatzzweck

Die Erfindung wurde anhand von Ausführungsbeispielen erläutert, wobei die eingesetzte Terminologie die Erfindung nicht einschränken soll. Verschiedenste Abwandlungen und Variationen der Erfindung sind innerhalb des Schutzbereichs der Ansprüche möglich, wobei die Erfindung keineswegs auf den Wortlaut der Beschreibung begrenzt ist.

Bezugszeichenliste

10 Wärmetauscher

12 Ventile

14 Rohr

16 Fluidrohr

18 Rippen

20 Rohrverteileranordnung

21 Öffnung

22 Innenoberfläche

24 Außenoberfläche

30 26 Füllmaterial

45

50

55

60

65

Patentansprüche

- 1. Flußmittel zum CAB-Löten von Aluminiumwärmetauschern mit:
- Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kaliumaluminiumfluorid; wobei das Caesiumfluorid etwa 0,1 bis etwa 14 Gew.-%, das Lithiumfluorid im Bereich von etwa 0,5 bis etwa 15 Gew.-% und der Rest Kaliumaluminiumfluorid ist.
 - 2. Flußmittel nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% vorliegt und das Lithiumfluorid in etwa 1 Gew.-%.
- 3. Flußmittel nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 4,7 Gew.-% vorliegt und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gewicht%.
 - 4. Flußmittel nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% vorliegt.
 - 5. Flußmittel nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 3 Gew.-% anwesend ist.
 - 6. Flußmittel nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 5,7 Gew.-% anwesend ist.

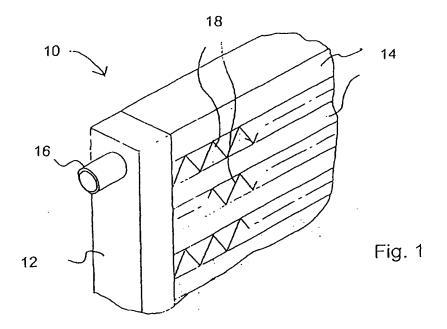
7. Wärmetauscher mit:

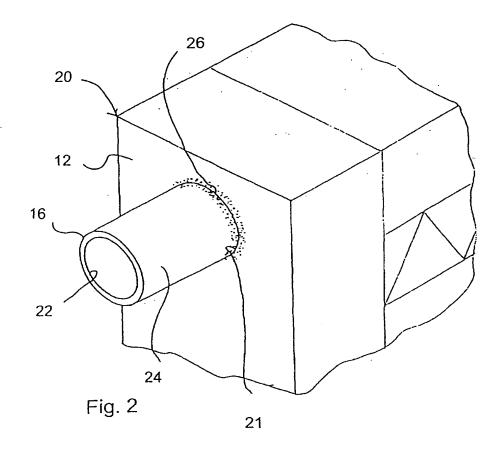
- einer ersten Komponente und einer zweiten Komponente, von denen mindestens eine aus einem Material auf Aluminiumbasis mit einem Magnesiumgehalt von über 0,25 Gew.-% besteht;
- einem auf mindestens einer Komponente aufgebrachten Flußmittel, das eine Mischung von Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kaliumaluminiumfluorid aufweist;

wobei das Caesiumfluorid in einem Bereich von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einem Bereich von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% vorliegt, Rest Aluminiumfluorid.

- 8. Wärmetauscher nach Anspruch 7, eingeschlossen ein Füllmaterial, das in einer Verbindung zwischen der ersten Komponente und der zweiten Komponente angeordnet ist.
 - 9. Wärmetauscher nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß das Füllmaterial eine Aluminiumlegierung der Aluminium-Association 4xxx Serie ist.
 - 10. Wärmetauscher nach Anspruch 7, wobei das Caesiumfluorid zu etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% vorliegt.
 - 11. Wärmetauscher nach Anspruch 7, wobei das Caesiumfluorid in einer Mengen von etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% vorliegt.
 - 12. Wärmetauscher nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 3,3 Gew.-% vorliegt.
- 13. Wärmetauscher nach Anspruch 1, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Mengen von etwa 5,7 Gew.-% vorliegt.
 - 14. Verfahren zum Löten eines Aluminiumwärmetauschers mit den Schrillen:
 - Vorlegen einer ersten Komponente und einer zweiten Komponente, von denen mindestens eine aus einem

Material auf Aluminiumbasis mit einem Magnesiumgehalt von mehr als 0,25 Gew.-% besteht; Aufbringen eines Flußmittels auf mindestens eine Komponente, das eine Mischung von Caesiumfluorid, Lithiumfluorid und Kaliumaluminiumfluorid aufweist, wobei das Caesiumfluorid in einer Mengen von etwa 0,1 Gew.-% bis etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 0,5 Gew.-% bis etwa 15 Gew.-% vorliegt; Rest Kaliumaluminiumfluorid; - Anordnen der ersten Komponente neben der zweiten Komponente; und Verbinden der ersten Komponente und der zweiten Komponente unter Verwendung eines Lötverfahrens unter gesteuerter Atmosphäre (CAB). 15. Verfahren nach Anspruch 14, eingeschlossen Anordnung eines Füllmaterials in einer Verbindung zwischen der 10 ersten Komponente und der zweiten Komponente. 16. Verfahren nach Anspruch 15, wobei das Füllmaterial 4047 Füllmetall ist. 17. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% vorliegt. 18. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 14 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 1 Gew.-% vorliegt. 19. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 3,3 Gew.-% vorliegt. 20. Verfahren nach Anspruch 14, wobei das Caesiumfluorid in einer Menge von etwa 9,3 Gew.-% und das Lithiumfluorid in einer Menge von etwa 5,7 Gew.-% vorliegt. 20 Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen **25** 30 35 45 50 55 65





EUROPEAN PATENT OFFICE 02-3-130-A1

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER

59028575

PUBLICATION DATE

15-02-84

APPLICATION DATE

06-08-82

APPLICATION NUMBER

57136930

APPLICANT: HONDA MOTOR CO LTD;

INVENTOR: KIKUCHI UBEE;

INT.CL.

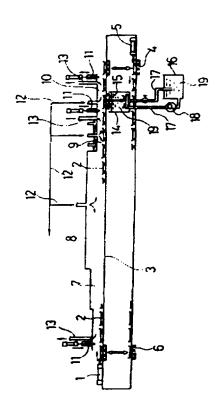
C23F 7/10 B05D 3/00

TITLE

PRETREATMENT AGENT FOR

PAINTING OF STEEL MATERIAL AND

METHOD THEREOF



ABSTRACT :

PURPOSE: To make it possible to effectively carry out painting treatment, by quenching a steel material cooled in a furnace with a neutral or an alkaline phosphoric ester aqueous solution with a specific concn. to prevent the generation of oxide scale on the surface of the steel material.

CONSTITUTION: After a steel material having a solder attached to each connecting part thereof is placed on a tray 2 and sent to a preheating chamber 7 to be preheated, the preheated one is conveyed to a heating chamber 8 and heated to about 1,100~1,150°C under a non-oxidative atmosphere to carry out soldering. In the next step, the heated steel plate is sent to a furnace cooling chamber 9 to be cooled to about 570~720°C under a non-oxidative atmosphere. The cooled steel material is further introduced into a cooling chamber 10 and immersed in the cooling liquid 19 in the cooling tank 14 arranged in the cooling chamber 10 to be quenched in a non-oxidative atmosphere. As the cooling liquid 19, a neutral or an alkaline solution containing 1~15wt% phosphoric ester, for example, tributylphosphate is used. The cooled steel member is drawn up from the cooling tank 14 and taken out of the cooling chamber 10 to be transferred to the next process.

COPYRIGHT: (C)1984,JPO&Japio

		•

⑩ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑩公開特許公報(A)

昭59-28575

50 Int. Cl.³ C 23 F 7/10 B 05 D 3/00

識別記号

庁内整理番号 7511-4K 7048-4F 母公開 昭和59年(1984)2月15日

発明の数 2 審査請求 未請求

(全 8 頁)

砂鋼材の塗装前処理剤及び塗装前処理方法

创特

頁 昭57-136930

②出

願 昭57(1982)8月6日

⑫発 明 者 佐々木昭晃

川越市笠幡4682-45

珍発 明 者 菊池宇兵衛

狭山市根岸157-3

⑪出 願 人 本田技研工業株式会社

東京都渋谷区神宮前6丁目27番

8号.

⑩代 理 人 弁理士 下田容一郎 外2名

99 🛍 📲

1. 発明の名称

鏡材の塗装前処理剤及び塗装前処理方法

- 2. 特許請求の範囲
- (1) リン酸エステルを 1 wt 多乃至 1 5 wt 多含有してなり、且つその水溶液が中性乃至はアルカリ性を呈するととで特徴とする無酸化芽四気において高熱処理された鋼材の塗装前処理剤。
- (2) 無酸化界 医気の加熱 炉内で 高熱 処理した 鋼材を炉 冷逸に 導いて炉冷し、 次いでリン酸エステルを 1wt 多乃至 15wt 多含有し、その水溶液が中性乃至はアルカリ性を呈する冷却液によつて上記 縦材を急冷し、 この後塗装 下地としての 化成皮膜を 鋼材 要面に形成するように したことを特徴とする 鋼材の塗装 前処理方法。
- 3. 発明の詳細な説明

本発明は炉中ろう付の如く無酸化界出気において高熱処理された鋼材の塗装前処理剤及び塗装前処理方法に関する。

一般に鋼材表面に塗装を施す場合には、鋼材表

面に直接塗料を吹付けると付着性、耐動性等に劣るため、リン酸亜鉛などの化成皮膜を塗装下地として形成し、この化成皮膜面に塗膜を形成するようにしている。

一方、鋼材に対し炉中ろう付等の高熱処理を施 す場合には、鋼材の機械的性質を向上せしめて部 材の専肉化、軽量化を図るべく、加熱後の鋼材を 約570℃~720℃の変態点付近まで炉冷し、次い でこれを急冷するようにしている。しかしながら、 このように熱処理を行なうと、鋼材表面に酸化鉄、 酸化鋼、水酸化鉄或いは水酸化鋼などを主成分と した酸化膜(酸化スケール)が生じる。

そして、斯る酸化スケールを除去しないまま倒 材の表面に化成皮膜を形成すると、化成皮膜と鋼材 との密着性及び化成皮膜表面への塗料の付着性、 或いは化成皮膜表面に形成される強膜の耐蝕性等 の化成膜性が極めて劣るものとなる。

したがつて塗装下地皮膜を形成するに先だつて 倒材表面の壁化スケールを除去する必要がある。 この酸化スケールの除去手段として従来から、

特別昭59- 28575(2)

ショットプラスト、サンドプラスト或いはパフ掛け等の物理的手段、又は塩酸、硫酸、リン酸などの無機酸、シュウ酸、液石酸、リンゴ酸などの有機酸による化学的手段を用いている。

しかしながら、上記の物理的手段を用いる場合には、 鋼材の表面が粗くなり、またション、 更に が粗くなり、また きず、 更に が粗くなり、 まできず、 更に がれる ない では ない では ない では できる といっと では ない でいっと はい ない でいい でいる という のない ない ない という をない という ない という ない という ない という ない という ない という ない という るい という ある。

一方化学的手段を用いる場合には、塩酸、硫酸を用いると水楽脆弱による無材表面の劣化、及び水洗不良による黄錆の発生等に原因して化成皮膜性が著しく悪化し、またリン酸等を用いた場合にも塩酸、硫酸ほどではないが同様の問題がある。

ため現状の設備をそのまま用いることはできず、 耐酸性のものにしなければならず、また消費量も 多:

本発明は上述した従来の問題点を改善すべくなされたものであり、その目的とする処は、炉中ろう付などの如く無酸化雰囲気において高熱処理をれた範材の表面に、均一旦つ高品質の塗装下地を形成し得るとともに、既存の設備をそのまま利用して処理工程数の削減及び処理時間の短縮が図れる側材の塗装削処理剤及び塗装前処理方法を提供するにある。

斯る目的を速成すべく第1発明に係る動材の企 装前処理剤はリン酸をステルを1~15 w t 5 の の 割 合で含有し、その水溶液が中性ないしはアルカリ 性を呈するようにしたことをその要旨とし無酸化 の加熱炉内で高熱処理した鋼材を炉冷し、次 いでこの鋼材を上記処理剤によつて急冷し、次の 急 か 後 盗 装 下地としての 化 成 皮 膜 を 網 材 表 の の の か が な ま う に し た ことを そ の 要 旨 と し て い る 。 更に化学的手段による場合は、 酸化、水洗、中和及び防衛等の各処理を行なわなければならず、 前記物理的手段と同僚に工程数と設備の増加を来たし、 それだけ工場内における占有面積の問題も生じる。 そして、工程数が増加することは、処理時間が長くなるという不利にもつながる。

上記の如き従来の不利を解決すべく本出願人は 先に、特顧昭 5 6 - 1 4 5 9 6 6 号として無酸化雰囲 気において高無処理された鋼材に対する化成皮膜 性に優れた塗装前処理剤及び塗装前処理方法を提 葉している。

斯る塗装的処理剤はリン酸を主成分とした酸組成物にシュウ酸塩を添加したものであり、リン酸はよつて発生した酸化スケールを溶解せしめるようにしたものである。そして塗装的処理方法は上記の処理剤を炉中ろう付等の加熱処理において冷却剤として用いたものである。

しかしながら上記の塗装前処理剤はリン酸を主体としているため、その溶液は酸性を呈し、この

以下に本発明の実施の一例を派付凶而に述いて 詳述する。

第1 図は本発明に係る塗装前処理剤を冷却液と して用いた炉中ろう付装置を示すものである。

図中1はプッセヤーであり、このプッシャー1にプッセヤーであり、このプッシャー1にプッセーであり、このプッシャー3上を図中右方向へ関欠的に移送される。そして図中右端まで移送されたトレイ2は下降装置4によって下方のコンベア3上に位置せしめられ、プッシャー5によって図中左方向へ関欠的に移送される。そして左端まで移送されたトレイ2は上昇装置6によつて元の状態まで上昇せしめられる。

一方、コンベア 3 に沿つて上流側には予備加熱 室 7 を設け、この予備加熱室 7 に返続して加熱室 8 を設け、更に加熱室 8 の下流側にウォータジャ ケット式の炉冷室 9 及び冷却室 1 0 を連設してい

また、上記予備加熱室7の入口部、炉布室9と 炉却室10との境界部、及び冷却室10の出口部

特開昭59-28575(3)

の夫々にシャックー11…を取り付け、各室を気 他に区面するようにし、更に加熱量8、炉冷室9 及び命却富10の夫々の天井部には分解アンモニ アガン等の変性ガス、チッ素ガス選元ガス等の導 管12…を接続するとともに、予備加熱室7の入 口近傍、炉冷室9と冷却塞10の境界部近傍及び 行却宴10の出口近傍の夫々にガス排出管13… た気はし、炉内を無酸化雰囲気に保つようにして

では、存却銀10の下方には冷却槽14を設け、この作用型14内にトレイ2を昇降せしめる昇降 とは15を配し、例に冷却槽14の下方には冷却 前を供給クンク16を配設し、この供給タンク16 と作用着14とをパイプ17、17によつて連結 するとともに、ポンプ18によつて冷却被19を 分別機14内に送り込むようにしている。

そして、主起帝却被19は何材表面に破化スケールが充生するのを防止し、且つ後に行なり化成 皮脂の形成を開外しない性質をもつものとし、具体的にはリン酸ニステルを1~15wt も含みPH

第2 区は上記府却被19のリン酸エステル慶近 (wt 6) と化成皮膜性との関係を示した経図皮膜性との関係を示した経図皮膜性、テンパーカラー発生の有無及び処理物の機械的強度等を総合的に評価したものであり、従来以長であることが必要では3点以上であることが必要では3点以上であることが必要では5wt 6以上ではあり、15wt 6以上ではつかないのとなり、所定の強度を得ることができたい。したがつてリン酸エステルの濃度は1~15wt 6でなっていたが図面から分かる。

次に本発明の効果を具体的な実験例と比較例を 継げて説明する。

〔 突 験 例 1 〕

水酸化ナトリウムで一部中和したトリプチルホスフニート (T.B.P.) 5 部と水道水 9 5 部とをよく提择し液温を 25±5℃とした形液を、前記炉中ろう付装艦の冷却室下部に設けた急冷用冷却槽

が7以上の水溶液で、その弧度は5~45℃のも のを用いる。

以上の如き構成からなる装置において、名接合部にろう材をセットした鋼材をトレイ2上に栽せ、予備加熱塞7に送り、ここで予熱した後、加熱塞8に搬送し、この加熱窒8において例えば 1100c~1150cまで加熱してろう付を行なり。

次いで鋼材を炉冷電 9 に送り、ここで後に急冷しても無による変形が小さい変態点以下の磁 底、即ち 5 7 0 ℃~7 2 0 ℃程度まで冷却する。そして炉冷が終つた鋼材を次の冷却室 1 0 に導き、この冷却 電 1 0 の下方に配した冷却欄 1 4 内の冷却微 1 9 に及沿して急冷する。この後、鋼材を冷却惱 1 4 から引き上げ、冷却室 1 0 から取り出し次工程へ 搬送する。

次工程においては、側材をリン酸亜鉛等の化成皮膜処理剤を消した処理槽に受賞し、塗装下地を 形以する。とのようにして下地が形成された側材 製面に塗料を吹付け、焼付乾燥せしめて製品とする。

内に消しておく。

そして、炭素含有率 0.02~0.85 その網材からなるリヤフォークの各結合部間に網ろり材をセットし、このリヤフォークを変性ガス等によつて無酸化雰囲気とした予備加熱電に投入し予備加熱を行なう。その後リヤフォークを加熱室に移行し1100~1150Cで2~3分間加熱して、ろり材を上記名結合部間に溶験させて焼入充填せしめる。

次いで上記リヤフォークをウオータジャケット式の炉冷塞に楽き、約700℃まで炉冷を行なう。 この後、リヤフォークを前記処理剤を満した急冷 用の冷却情内に約1分間浸漬せしめる。この後リヤフォークを冷却情から取り出し、エアプローして水切り乾燥を行なう。

このように処理したリヤフォークの表面には酸 化スケールの発生はみられず、且つ面根度も良好 であつた。

而る後、リヤフォークを脱脂処理剤(リドリン + 5 3:日本ペイント製)を 5 w t 4 に調整し、且つ 5 5 C に 保つた脱脂物にて約 2 分間逆潰して洗浄し、

特開昭59-28575 (4)

次いで脱脂槽から取り出して約30秒間水洗を行なう。

次いで、リン酸亜鉛化成処理剤(グラノジン +CS1000:日本ペイント製)を 3wt をに調整し液 温を 50±5℃とした密液を満たした化成皮膜処理権 にリヤフォークを約 3 分間浸漬し、その後水切り 乾燥を行充う。

次にリャフォークの表面に、水溶性アクリル上塗り塗料(アクア #7100: 日本油脂製)を 2 5 ~ 3 0 μの厚さで吹付塗装し、約170でで3 0 分間無風炉内で焼付を行ない、次いで炉から取り出して窓運まで冷却する。

とのようにして得られたリャフォークの表面に 形成された塗膜の外観性、密着性、及び耐能性等 の激膜物性は、従来方法によつて酸化スケールを 除去したものに比べ大巾に良好であつた。 (実験例2)

水酸化ナトリウムで一部中和したトリオクチルホスフェート (T.O.P.) 5 部と水道水 9 5 部とをよく 攪拌し液温を 25±5℃とした溶液を (実験例1)

デルタリサーチ製)1部及び水道水95部をよく 撹拌し液温を25±5℃とした溶液を〔実験例1〕と 同様に冷却槽内に満しておく。

一方、炭素含有率 0.0 2~0.8 5 5 6の 網材からなるリヤフォークにろう材をセットすることなく予備加熱室に投入し、 次いで加熱室に搬送し、 無酸化 雰囲気に ずき約 6 5 0 でで 5 分間加熱し、 次いで炉冷電に 導き約 6 5 0 できで炉冷する。 そして、 このリヤフォークを前配処理液を満した冷却槽内にて約 3 0 秒間浸漬し、次いで冷却槽から取り出し、エアブローによつて水切り乾燥を行なう。

このように処理したリャフォークの装面には酸 化スケールの発生はみられず且つ外観も良好であ つた。

この後、「実験例1]と同様の化成皮膜処理を施し、次いでリャフォークの表面に、水溶性アクリル上近り 途科(アクア・7100:日本油脂製)を20~25μの厚さで吹付塗装し、約170でで30分間無風乾燥せしめ、第温まで冷却する。

とのようにして得られたリャフォーク表面の途

と同様に冷却構内に満たしておく。

・一方、炭素含有率 0.0 2~0.8 5 4の 鋼材からなる リヤフォークの各結合部間に 網ろう材をセントし、 このリヤフォークを〔突験例 1 〕と同様に無酸化 雰囲気において熱処理し、約 7 0 0 でまで炉冷する。 そして、とのリヤフォークを前記処理被を消した 冷却槽内に約 3 0 秒間浸漬し、次いで冷却情から 取り出し、エアプローによつて水切り乾燥を行な

このように処理したリャフォークの表面には酸化スケールの発生はみられず、外観も良好であつか。

との後、〔実験例1〕と同様の化成皮膜処理及び塗装処理をリャフォークに施す。

このようにして得られたリャフォークの接面に 形成された塗膜の外観性、密着性及び耐蚀性等の 涂解物性は振めて度好であつた。

〔实験例3〕

水酸化ナトリウムで一部中和したトリオクチルホスフェート (T.O.P.) 4 部、防錆剤 (NC≠500:

膜物性は前記突験例と関係額めて良好であつた。 〔実験例 4 〕

水酸化ナトリウムで一部中和したトリオクチルホスフェート(T.O.P.)6部、非イオン界面活性剤(ノニオン HS-210:日本池脂製)2部及び水道水92部をよく撹拌し液温を25±5でとした溶液をし実験例1)と同様に冷却槽内に満しておく。

一方、〔実験例1〕と同様のリヤフォークに無酸化雰間気において、1120~1150でで3分間加熱した後700でまで炉冷する。そしてとの炉冷したリヤフォークを削記冷却槽内にて約30秒間受資急冷した後、冷却槽から取り出しエアプローして水切り乾燥を行なう。

とのようにして得られたリャフォーク表面には 酸化スケールの発生はみられず、外観も良好であ つか。

との後、〔実験例1〕と同様の化成皮膜処理及び塗装処理をリヤフォークに施す。このようにして得られたリヤフォーク表面の塗膜の外観性、密着性及び耐蚀性等の塗膜物性は従来に比べ大巾に

特局昭59-28575(5)

良好なものでもつた。

〔契験例5〕

水酸化ナトリウムで一部中和されたトリオクチルホスフェート (T.O.P.) 15部、非イオン界面活性剤 (ノニオンHS-210:日本油脂製) 2部及び水道水 83部をよく撹拌し、液温を 25±5でとした溶液を (実験例 1) と同様に冷却槽内に消しておく。

一方、〔突験例1〕と同様のリヤフォークに同様の無酸化界四気における高熱処理を施し、約700でまで炉冷したものを前配冷却槽内に約30秒間役債急冷にた後、冷却槽から取り出しエアプローによつて水切り乾燥を行なう。このように処理したリヤフォーク要面には酸化スケールの発生はみられず外観性も良好であつた。

この後、し実験例1)と同様の化成皮膜処理及び塗装処理をリャフォークに施す。そして得られたリャフォーク表面に形成された塗膜の外観性密

新性及び耐他性等の塗膜物性は極めて良好であつ

た。

リン酸テタン1部、非イオン界面活性剤(ノニオンHS-210:日本油脂製)2部及び水道水97部をよく微拌し、液器を25±5℃とした溶液を〔実験例1〕と同様に冷却槽に消しておく。

一方、〔実験例1〕と同様にリヤフォークを
900℃の無能化界選気で5分間加熱処理し約700
でまで炉冷して、これを前記の冷却槽内に約30
砂程浸貨して急冷し、冷却槽から取り出しエアプローにて水切り乾燥を行なう。このようにして処理したリヤフォークの表面は無味の強いテンパカラーを呈し、酸化スケールが全面に生じていた。

更に上記リャフォークにし実験例1)と同様の 化成皮膜処理及び塗膜処理(ただし腹厚は20~ 25μ)を施して得られたリヤフォーク表面に形成された塗膜は、前記(比較例1)と同様に塗膜 物性において煙めて劣るものであつた。

〔比較例3〕

リン酸ナトリウム 5 部、非イオン界面活性剤 1 部及び水道水 9 4 部をよく撹拌し、液温を 2 5 ± 5 でとした溶液を〔実験例 1 〕と同様に冷却槽に 次に本発明によらない例を比較例として以下に示し、本発明の効果をより明確にする。

〔比較例1〕

「実験例1」に示したリヤフォークを無酸化雰囲気にかいて、予備加熱家及び加熱に搬送して1120~1150でで3分間熱処理を施し、次いで、約700でまでが冷する。そして炉冷せしめたリヤフォークを、25±5での水を張つた急冷用冷却備に約30秒間浸貨し、その被冷却備から取り出しエアプローによつて水切り乾燥を行なう。

とのように処理したりヤフォークの表面全面に は酸化スケールが発生しており、ブルー及びテン・ パーカラーを呈していた。

更に上記リャフォークに L 実験例 1)と間様の 化成皮膜処理及び塗装処理を施す。

とのようにして得られたリヤフォーク表面の途 膜は外観性、密着性及び耐他性等金での面におい て前記各突験例に示したものに比べ大きく劣つて いた。

(比較例2)

満しておく。

一方、〔实験例1〕と同様にリャフォークを
900℃の無酸化界出気で5分間加熱処理し、約
700℃まで炉冷して、これを削記の冷却槽内に約
30秒程浸漬して急冷し、冷却槽から取り出してアプローにて水切り乾燥を行なり。このようにして処理したリャフォークの表面はプルーテンバーカラーを呈し、部分的に黄錆が発生していた。

更にこのリヤフォークに〔実験例1〕と同様の 化成皮膜処理及び塗膜処理(ただし腰厚は20~ 25μ)を施した。

このようにして得られたリャフォーク表面に形成された塗膜は密着性、耐蝕性、外援等の塗膜物性において前記実験例と比べ大巾に低下していた。 〔比較例 4 〕

リン酸二水素ナトリウム 3 部、非イオン界面活性剤(ノニオン HS-210:日本油脂製) 1 部及び水道水 9 6 部をよく撹拌し、液温を 2 5 ± 5 でとした器液を〔突験例 1 〕と同様に冷却槽に満してかく。

特開昭59-28575(6)

一方、し実験例1)と間様にリヤフォークを900℃の無酸化界阻気で5分間加熱処理し、約600℃まで炉冷し、次いで前記の冷却槽内に約30秒程浸漬して急冷し、冷却憎から取り出しエファーにて水切り乾燥を行なう。このように処理したリヤフォークの表面には酸化スケールが発生し、能分的に養錆が発生していた。

更にとのリヤフォークに [実験例1] と同様の化 度式膜処理及び登襲処理(ただし膜輝は 20~25 #) を取した。

とのようにして得られたリヤフォーク表面に形 気された塗膜は密着性、耐蝕性、外被等の塗膜物 性に駆いて大巾に低下していた。

1 出 軟 何 5)

水酸化ナトリウムで一部中和されたトリオクチニュスフェート(T.O.P.)0.5部、非イオン界面に性例(ノニオンHS-210:日本油脂製)2部及び水泊水9 8.5部をよく撹拌し、液温を 25±5でとした結成をし実験例1)と同様に冷却槽に減しておく。

一方、「失験例」)と同様に無酸化雰囲気で加熱処理し、約700でまで炉冷したリャフォークを前記冷却僧に約30秒程度はして急冷し、次いで冷却櫓から取り出しエアブローにて水切り乾燥を行なう。このようにして処理したリャフォークの全面には酸化スケールが生じ且つブルー及びテンパーカラーを呈していた。

更にこのリヤフォークにし実験例1 〕と同様の 化成皮膜処理及び途膜処理(ただし膜摩は20~ 25 μ)を縮した。

このようにして得られたリヤフォーク表面に形成された盗膜はその物性において前記比較例と同様、大小に劣るものであつた。

以上の実験例及び比較例をまとめて〔裴〕に示した。

(赛

	加熱	温度	処理薬	品農暖意	谁名	急份処理	処	璒 効	来 (評価)
サストル	ろり材	で/分	リン酸エステル	新加利	水	直前の温度	の後の外観	化成皮膜外膜	旅 晓	மி 20
火柴例1	र्भा	1150/3	Т.В.Р. 5 mg	· <u>-</u>	95	700°C	0	0	新 若 性	and the file
実験例 2	有		T.O.P. 5部		9 5	7000	©	Ø	(p)	0
卖験例 3	無	900/5	T.O.P. 4部	防網剤 NC#5001部	·9 5	650T	Ø	©	Ø	0
実験例 4	有	1150/3	T.O.P. 6 形	ノニォン HS 210 2部	9 2	700°	(0)	0	O	O
実験例 5	有	1150/3	T.O.P.15部	ノニオン HS 210 2部	8 3	700°	Ø	©	0	0
比較得1	有	1150/3	1	_	100	700C	×	٠. د	٥	×
比較例 2	無	900/5		ノニオン HS 210 2部	97	7000	×	×	×	×
比較例3	無	900/5	リン酸ナトリ ウム 5部	ノニオン HS 210 1部	9 4	700C	×	۵	۵	×
比較多4	無	900/5	リン酸二水素 ナトリウム 3部	ノニオン HS 2! 0 1部	96	5000	×		۵	×
比較例 5	有	1150/3	T.U.P. 0.5 邢	ノニオン	9 7.5	700°	×	_	۵	×

持開昭59-28575 (ア)

前記した実験例、比較例及び〔喪〕から明らかな如く、本発明に係る処理剤を冷却剤として用いて網材を急冷した場合には従来例と比べ、急冷後に酸化スケールが発生せず、また化成皮膜性も良く、且つこの化成皮膜製面に形成される強膜の物性も大巾に向上することが分かる。

尚、実験例においては、リン酸エステルとしてトリプチルホスフェート、及びトリオクチルホスフェートを用いたが、リン酸エステルはこれらに限らず、一般式 PO(OR), PO(OR), OH或いは PO(OR) (OH), のいずれかによつて示されるものであればよい。また能加するアルカリとして水酸化ナトリウムを示したがこれ以外のものでもよい。

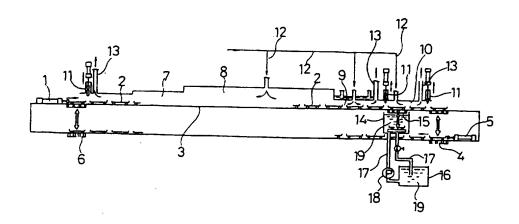
以上の説明で明らかな如く本発明によれば、無酸化雰囲気において高熱処理された鋼材に強装を施す際の前処理剤をリン酸エステルを1~15wt もとし且つ PH が7以上のものとし、更にこの処理剤を急冷用冷却被として鋼材を急冷処理するようにしたので、急冷時に鋼材表面に酸化スケールが発生することなく、後の化成皮膜処理及び金膜処理

4. 図面の簡単左説明

図面は本発明の実施の一例を示すものであり、 第1図は本発明に係る塗装の前処理利及び前処理 方法を適用した炉中ろう付装置の概略側面図、 2図は処理液中のリン酸エステル濃度と化成皮膜 性との関係を示した線図である。

尚、図面中7は予備加熱室、8は加熱室、9は 炉冷室、10は冷却変、14は冷却槽、19は冷 却液である。

第 1 図



特開昭59-28575(8) 統 補 正 楙(ガ北)

昭和 57 年 12,月17 日 流前

特許庁長官 若 杉 和 夫 股

- 1. 事件の選示 特 顧 昭 57-136930 号
- 鋼材の塗装前処理剂及び 塗装前処理方法 2. 発明の名称
- 3. 補正をする者

事件との関係 特許出級人

(532) 本田技研工業你式会社

4. 代 嬰 人

東京都港区赤坂1丁月11番3号 **〒**107 鑑削板アネックス4階

5. 補正命令の日付 昭和57年11月30日発送

-6. - 補正により増加する発明の数-

6.2: 補正の対象

明細等

7.8. 補正の内容

物料方 57.12.20

(※)

20

第 2 図

渡皮(皇量)%

5

3

評価レベル

	加熱	湿度	也 型 类	品类医血量	1 16	急冷処理	XI)	型 効		評価)
+x + No.	ろう材	ፒ/分	リン酸エステル	恭 加 剃	水	直動の無度	の後の外觀	化成皮膜外膜	统 接 密 着 性	計算性
爽縣例 1	有	1150/3	T. B. P. 5 HS	-	95	, 700°C	Ø	Ø	Ø	Ö
突験例 2	有	1150/3	T.O.P. 5翻	-	95	700°C	٩	ø	0	©.
突験例 3	無	900/5	T. O. P. 4 BB	防飾剃 NC+500 1部	95	650℃	· ©	Ø	0	O
爽験例 4	有	1150/3	T. O. P. 6郡	ノニオン HS 210 2部	92	700°C	٩	O	0	O
実験例 5	有	1150/3	T. O. P.15部	ノニオン HS 210 2部	8.3	700C	٥	©	O	O
比較例 1	有	1150/3	-	-	100	700 C	×		ے	×
比較例2	無	900/5	リン酸チタン 1部	ノニオン HS 210 2部	97	700C	×	×	×	×
比較例 3	無	900/5	リン酸ナト リウム 5部	ノニオン HS 210 1部	9 4	700°C	×	۵	۵	×
比較例 4	無	900/5	リン酸二水素 ナトリウム 3割	ノニオン HS 210 1部	96	2009	×	۵	۵	. ×
比較例 5	有	1150/3	T. O. P. 0.5 Bu	ノニオン HS 210 2部	9 7.5	700C	×	۵		×